

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

VIERTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1951

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1 ½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 35

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41 — 45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132

Inhaltsverzeichnis.

Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Wickbold, Reinhold, Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse.

I. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung 241

Geilmann, W., und H. Bode, Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums

21. Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe. 1. Teil: Trennung von Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd. 250

Gagliardi, E., und A. Loidl, Thioformamid in der quantitativen Analyse. III.

Trennung Kupfer-Arsen 274

Frey, Horst, Titration von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bis zur

maximalen Trübung 276

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse*.

I. Mitteilung.

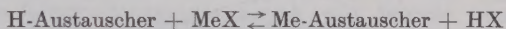
Von

REINHOLD WICKBOLD.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 6. Dezember 1950.)

Durch SAMUELSONS grundlegende Arbeiten^{1, 2} ist sichergestellt, daß an einem säurefesten Austauscherharz der Umtausch Kationen gegen Wasserstoffionen quantitativ verläuft, wenn man das Harz in einer Filtersäule zur Anwendung bringt. Nach Behandlung einer derartigen Säule mit Salzsäure und dem Auswaschen der überschüssigen Säure wird die umzusetzende Salzlösung durch die Säule gegeben. Nach der Gleichung



enthält das Filtrat die dem Salz zugrundeliegende Säure, während die Kationen im Austauscher zurückbleiben. Die freigemachte Säure kann alkalimetrisch bestimmt werden. Durch Behandeln mit stärkerer Säure werden die Kationen wieder eluiert, die Wasserstoffform des Austauschers bildet sich zurück. Die Austauschersäule ist nach dem Auswaschen anhaftender Säure wieder betriebsbereit. WIESENBERGER³ übertrug die Austauschmethode SAMUELSONS auf mikrochemische Maßstäbe.

SAMUELSON zeigte ferner, daß man mittels Kationenaustausch auch Sulfatlösungen vor der üblichen Fällung mit Bariumchlorid von störenden Kationen befreien kann⁴. Mit dem gleichen Problem befaßt sich eine Arbeit vom M. GOEHRING und J. DARGE⁵. Umgekehrt gelingt auch die Abtrennung störender Anionen, so der Phosphat-Ionen bei Eisen- und Aluminiumbestimmungen nach SAMUELSON⁶ oder der Phosphat-Ionen bei Alkalibestimmungen nach KLEMENT⁷. Dabei werden zunächst die Kationen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht, wobei die Phosphor-

* Vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation „Über die Anwendbarkeit des Ionenaustausches in der Analyse“, die Herr Dr. REINHOLD WICKBOLD, Marl/Westfalen, der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Technischen Hochschule Hannover zum Zwecke der Erlangung der Würde eines Dr.-Ing. vorgelegt hat. Die Arbeit, die unter laufender Fühlungnahme zwischen Herrn Dr. WICKBOLD und mir im Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls durchgeführt wurde, wurde von der Fakultät angenommen. Mit der Veröffentlichung der Versuchsergebnisse bin ich als Referent der Arbeit einverstanden.

Professor Dr. GUSTAV KEPPELER.

säure ins Filtrat geht. Durch Behandeln der belegten Säule mit stärkerer Salzsäure werden salzsaure Lösungen der abgetrennten Kationen erhalten, deren Weiterverarbeitung dann in üblicher Weise möglich ist.

Als wir uns im Jahre 1942 erstmalig mit der Anwendbarkeit des Kationenaustauschs im Laboratorium befaßten, standen uns die Austauschharze Wofatit K und KS* zur Verfügung, über deren Eigenschaften GRIESSBACH⁸ ausführlich berichtet hat.

Über das Verhalten der Harze bei analytischer Anwendung war jedoch nur wenig bekannt. Im folgenden soll berichtet werden, wie zunächst diese speziellen Eigenschaften der Austauscher ermittelt wurden, und, darauf aufbauend, eine genaue Arbeitsvorschrift für die Kationen-Anionentrennung entwickelt wurde.

1. Das Austauschermaterial.

Die Wofatite K und KS sind braunschwarze körnige Produkte. Beide Typen haben eine Korngröße von etwa 1,5 mm bis herab zu 0,2 mm. Mengenmäßig ist die Fraktion von 0,75—1,0 mm am größten. Diese Korngröße wurde ausgesiebt und für die weiteren Versuche verwendet. Die Auswahl eines gleichmäßigen Kornes ist nicht unwichtig, weil der Korndurchmesser einmal die Austauschergeschwindigkeit und zum anderen die Filtriergeschwindigkeit bestimmt.

Die Beständigkeit der Harze gegenüber Wasser, verdünnten und stärkeren Säuren sowie gegen Gemische von Wasser mit Alkohol bzw. Aceton erwies sich als ausreichend. Es wurde dabei aber die Feststellung gemacht, daß Oxydationsmittel allgemein schädigend auf die Wofatite einwirken. 5% ige Salpetersäure und 3% iges Wasserstoffperoxyd wirken bereits deutlich lösend ein. Durch Chlorwasser oder verdünnte Bleichlauge verlieren die Harze irreversibel ihre Austauscheigenschaften. Diese Empfindlichkeit gegenüber Oxydationsmitteln äußert sich auch in einem deutlichen Reduktionsvermögen. Hierauf ist zu achten, wenn Metalle in Lösung in höherer Wertigkeitsstufe vorliegen, beispielsweise das Chrom als Chromat. Gibt man eine Chromatlösung über eine Austauschersäule, so findet eine teilweise Reduktion statt. Dadurch findet sich im Filtrat nur ein Teil des Chroms als Chromat wieder, der Rest wird als Chrom(III)-Kation im Harz festgehalten.

2. Die Form der Filtersäule.

Die Menge des zum Austausch anzuwendenden Harzes und damit die Größe der Filtersäule wird bestimmt durch die Anzahl der Milliäquivalente (mval) Salz, die ausgetauscht werden soll. Uns erschien die Zerlegung von 20 mval als besonders zweckmäßig. Denn es war dem Umstand Rechnung zu tragen, daß nach dem Durchlaufen der Salz-

* Hersteller: Farbenfabrik Wolfen u. Bayerwerk Leverkusen.

lösung die Säule noch mit ziemlich viel Wasser nachgewaschen werden muß, um alle gebildete Säure im Filtrat zu erhalten. Damit erschien eine Unterteilung des Filtrats nötig. Ein Titriervolumen von 100 ml, entnommen aus 500 ml Filtrat, würde bei 20 mval insgesamt gebildeter Säure 40 ml 0,1 n Lauge zur Neutralisation verbrauchen. Die maximale Kapazität der Wofatitharze K und KS fanden wir zu 240 bzw. 227 mval je 100 g Austauschertrockensubstanz. Beim Filterversuch wird dieses hohe Aufnahmevermögen jedoch nicht erreicht. Wir legten daher die Menge des Austauschers mit 30 g Trockensubstanz fest, entsprechend einer maximalen Kapazität von 72 bzw. 68 mval. Es war zu erwarten, daß eine solche Menge Austauscher 20 mval Salz würde umsetzen können. Für die Aufnahme dieser Austauschermenge, die im gequollenen Zustand ein Volumen von etwa 75 ml einnimmt, wurde die in Abb. 1 gezeigte Säule benutzt. Der Austauscher wird beiderseits durch eine Schicht Glaswolle gehalten.

Die Füllung und Vorbereitung der Säule wird im Abschnitt 6 näher beschrieben.

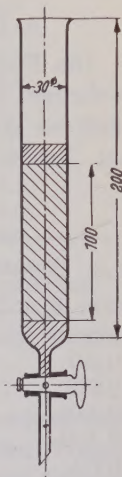


Abb. 1.
Laboratoriumssäule.

3. Die Filtriergeschwindigkeit.

Je langsamer die umzusetzende Lösung die Harzschicht passiert, um so wirksamer erfolgt der Austausch. Bei schnellem Durchlaufen bleibt er auf die oberflächennahen Wasserstoffionen des Harzes beschränkt. Das ist zwar nicht unbedingt ein Nachteil, weil damit auch das Eluieren der Kationenbelegung beim Regeneriervorgang erleichtert wird, erfordert aber eine relativ größere Menge Austauscher. Bei der oben im Bild wiedergegebenen Laboratoriumssäule zeigten Austauschversuche mit jeweils 15,88 mval KCl in 100 ml Lösung bei variierter Filtriergeschwindigkeit folgende Ergebnisse:

Tabelle 1.

Filtriergeschwindigkeit ml/min	mval H ⁺ im Filtrat	Prozentualer Austausch
260	15,78	99,3%
120	15,86	99,8%
60	15,88	100,0%
40	15,85	99,7%
25	15,84	99,7%
8	15,88	100,0%

Nur bei der vollen Filtriergeschwindigkeit von 260 ml/min ist der Austausch nicht ganz vollständig. Die übrigen Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlergrenze. Wir legten auf Grund dieser Versuche für 20 mval Salz die Filtriergeschwindigkeit von 25 ml/min fest und haben damit

ein hohes Maß von Sicherheit für den quantitativen Umsatz. Die Durchgabe von 20 mval Salzlösung mit dem nötigen Nachwaschen auf 500 ml erfordert bei dieser Geschwindigkeit etwa 20 min.

4. Das quantitative Auswaschen der entbundenen Säuren.

Die Entfernung der durch die Austauschreaktion gebildeten Säure erfordert ein gründliches Auswaschen der Filterschicht. Wir fanden, daß der Waschwasserbedarf je nach der Art der Säure verschieden groß ist. Tab. 2 gibt Auskunft über diese Versuche:

Tabelle 2.

Gebildete Säure (aus 20 mval Alkalisalz)	ml Gesamtvolumen des Filtrats bis zur Säurefreiheit	
	Wofatit KS	Wofatit K
HCl	250	250
H ₂ SO ₄	400	400
HNO ₃	350	400
H ₃ PO ₄	350	450
H ₄ P ₂ O ₇	300	350
HPO ₃	350	350
HClO ₄	300	400
HCOOH	400	500
CH ₃ COOH	450	550
COOH 	400	450
COOH Weinsäure	500	550
H ₄ Fe(CN) ₆	350	350
HF*	650	800

* Kunststoffsäule, paraffinierte Geräte!

Eine Wofatit-KS-Säule dürfte demnach mit insgesamt 500 ml Filtrat säurefrei gewaschen sein. Flußsäure bildet eine Ausnahme, ihre Anwesenheit bedingt jedoch ohnehin durch ihre Aggressivität auf Glas eine besondere Versuchsanordnung. Wofatit K läßt sich schwieriger auswaschen. Neben Flußsäure benötigen auch Essigsäure und Weinsäure mehr Waschwasser.

5. Die analytisch nutzbare Kapazität der Filtersäule.

Die maximale Kapazität der in einer Säule nach Abb. 1 untergebrachten Harzmenge war 72 bzw. 68 mval. Nach Feststellung der Filtriergeschwindigkeit und des Waschwasserbedarfs wurden durch eine Versuchsreihe die mval Salz festgestellt, die tatsächlich noch quantitativ umgesetzt werden. Es wurden von 10 zu 10 mval 0,1 n Kaliumchloridlösung angeboten, nachgewaschen und die gebildete Säure titriert. Tab. 3 zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 3.

Angebotene Salzmenge mval	Austausch erfolgt zu Prozent	
	Wofatit KS	Wofatit K
10	100,0	100,0
20	100,0	100,0
30	100,0	100,0
40	100,0	99,9
50	99,8	99,5
60	96,9	97,6
70	89,5	91,6
80	79,7	83,1
90	71,3	74,9
100	64,3	67,9

Man ersieht daraus, daß beide Wofatitsäulen noch 40 mval Salz quantitativ umsetzen. Das Zerlegen der weiter oben festgelegten 20 mval Salz dürfte also mit einem hohen Maß von Sicherheit erreicht werden.

6. Festlegung der Arbeitstechnik.

Aus obigen Versuchen über das Verhältnis der Austauschermenge zum angebotenen Salz, die Durchflußgeschwindigkeit, den Wasserbedarf und die nutzbare Kapazität der Harze ergab sich folgende Arbeitsweise:

a) *Vorbereitung des Wofatits*: Die Wofatite K und KS kommen in feuchtem Zustand in den Handel. Selbst lufttrockene Ware enthält noch bis 30% Wasser. Man bestimmt daher durch Trocknen einer kleinen Probe im Trockenschrank bei 110° C den Wassergehalt des Wofatits. Eine 30 g Trockensubstanz entsprechende Menge Harz wird abgewogen und im Becherglas mit etwa 200 ml 10%iger Salzsäure übergossen und gelegentlich umgerührt. Im Verlauf der nächsten Stunde wird die Salzsäure durch Dekantieren mehrfach gewechselt, bis sie sich praktisch nicht mehr trübt. Man ersetzt die Säure durch destilliertes Wasser und läßt die Mischung über Nacht stehen. Der Austauscher ist nunmehr weitgehend von den Verunreinigungen befreit und kann in die Filtriersäule gefüllt werden.

b) *Füllen der Säule*: Es wird eine Filtersäule verwendet, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist. Nachdem man ein wenig Glaswolle in den verjüngten Teil der Säule gebracht hat, gießt man bei geschlossenem Hahn den Austauscher mit dem Wasser in die Säule und spült die restlichen Anteile des Harzes mit Wasser nach. Durch Öffnen des Hahnes wird das Wasser bis fast zur Austauschoberfläche abgelassen. Schließlich wird zur oberen Begrenzung des Harzbettes noch eine kleine Schicht Glaswolle eingelegt. Der obere freie Teil der Säule dient zur Aufnahme der Lösung bzw. des Waschwassers und ist absichtlich groß genug gewählt, um ein zu häufiges Nachfüllen beim Betrieb der Säule zu vermeiden. Vor Inbetriebnahme ist die Säule noch säurefrei zu waschen. Man gibt solange destilliertes Wasser hindurch, bei einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 25 ml/min, bis im ablaufenden Filtrat die Chloridreaktion negativ ist*. Es ist darauf zu achten, daß bei allen Operationen der Flüssigkeitsspiegel nicht unter die Oberfläche des Wofatits absinkt, damit das Eindringen von Luft vermieden wird. Die Entfernung etwa eingedrungener Luft kann durch vorsichtiges Auflockern des Harzbettes unter Wasser mit einem

* Das Waschen bei voller Durchlaufgeschwindigkeit ist weniger effektiv und benötigt wesentlich mehr Wasser bis zur Cl-Freiheit.

Glasstab erfolgen. Noch wirkungsvoller ist es, die mit Wasser gefüllte Säule von oben mittels einer Wasserstrahlpumpe zu evakuieren. Es treten dabei noch reichliche Mengen Luft aus, die anscheinend in den Poren des Harzes hartnäckig festgehalten werden. Die Säule ist nunmehr betriebsbereit.

c) *Das „Wofatieren“*: Etwa 20 mval des zu zerlegenden Salzes oder die entsprechende Menge einer Salzlösung werden in ein Becherglas eingewogen bzw. eingemessen und mit Wasser auf 120–150 ml gebracht. Bei unbekannten Salzen oder Salzgemischen bringe man 1,5–2,5 g zur Anwendung. Nachdem man die Flüssigkeitsoberfläche in der Säule bis zur Glaswolle abgelassen hat, gibt man die Lösung auf die Säule. Durch Einstellen des Hahnes reguliert man die Geschwindigkeit des Durchlaufs auf etwa 25 ml/min. Das Filtrat wird in einem 500 ml-Meßkolben aufgefangen. Nachdem die Lösung bis zur Wofatitoberfläche abgesunken ist, wird mit dem Nachwaschen begonnen, derart, daß zunächst kleinere Portionen Wasser aufgegeben werden und vor jedem Nachgeben das Absinken bis zur Oberfläche des Wofatits abgewartet wird, um unnötiges Verdünnen etwa noch vorhandener Lösung zu vermeiden. Schließlich kann man den freien Raum der Säule ganz mit Wasser füllen und so das Waschen fortsetzen, bis der Meßkolben zur Marke aufgefüllt ist. Dem aufgefüllten Filtrat werden nach dem Umschütteln 100 ml entnommen und diese mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen einen geeigneten Indikator titriert. Unter Verwendung des Äquivalentgewichts des angewendeten Salzes läßt sich hieraus der Gehalt des Salzes bzw. der Lösung berechnen.

d) *Das Regenerieren der Säule*: Vor erneuter Benutzung der Säule werden die eingetauchten Kationen durch Behandeln mit 10% iger Salzsäure herausgelöst. Dazu gibt man im allgemeinen 250 ml Salzsäure mit ein wenig herabgesetzter Geschwindigkeit (etwa 10–15 ml/min) durch die Säule und wäscht anschließend bei einer Geschwindigkeit von etwa 25 ml/min chloridfrei. Die Säule ist damit wieder betriebsfertig. Durch Aufgabe von genügend Wasser und Aufsetzen eines Stopfens wird dafür gesorgt, daß bei längerer Unterbrechung der Arbeit das Harz nicht austrocknet.

Die Lebensdauer einer Wofatitsäule ist praktisch unbegrenzt. Die zu den hier mitgeteilten Versuchen verwendeten Säulen sind teilweise bereits seit 5 Jahren in Betrieb, ohne in ihrer Wirksamkeit nachgelassen zu haben.

7. Erprobung der mitgeteilten Arbeitsweise.

Für die Erprobung der gegebenen Vorschrift wurden zunächst Salzlösungen, und zwar zumeist der Chloride hergestellt, und diese mittels Wägebipette eingewogen. Durch diese Maßnahme war die Gewähr größter Gleichmäßigkeit der eingewogenen Substanz gegeben.

Durch eine zuvor durchgeführte Chloridbestimmung über AgCl^* wurden die genauen Gehalte dieser Lösungen festgestellt. Um Konzentrationsänderungen der Lösungen beim Aufbewahren vorzubeugen, wurden sie in Schliffflaschen gefüllt und die Schliffstopfen leicht eingefettet. Darüber hinaus wurden die Lösungen von Zeit zu Zeit gravimetrisch nachkontrolliert. Die nachfolgende Tab. 4 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse, die teils mit Wofatit KS, teils mit K erhalten wurden.

* Der Gehalt der $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde gravimetrisch über PbSO_4 -Fällung bestimmt. Die Haltbarkeit der Lösung war infolge fortschreitender Hydrolyse nur begrenzt.

Tabelle 4. Das Wofatieren von Lösungen kontrollierten Gehaltes.

Lösung	Gehalt gravimetr. %	Einwaage g	100/500 titriert ml 0,1 n NaOH-Lösg.	Gehalt durch Wofa- tieren %	Mittel %	Fehler %
NaCl	17,50	6,6975	40,05	17,48	17,50	0,00
		6,9875	41,90	17,53		
		6,7460	40,35	17,50		
		6,8850	41,10	17,49		
KCl	24,00	6,2654	40,30	23,98	24,01	+0,04
		6,3850	41,10	24,01		
		6,7533	43,60	24,04		
		6,4988	41,83	24,00		
NH ₄ Cl	17,55	5,3333	34,99	17,55	17,56	+0,04
		6,5754	43,15	17,55		
		6,0293	39,60	17,57		
		5,0939	33,40	17,55		
MgCl ₂	14,24	5,4369	32,60	14,28	14,26	+0,14
		5,1079	30,65	14,26		
		6,7700	40,50	14,24		
		6,1868	37,00	16,59		
CaCl ₂	16,56	5,6710	33,85	16,56	16,57	+0,04
		5,6395	33,60	16,55		
		5,4780	32,70	16,56		
		5,6923	34,05	16,60		
		5,9750	35,75	16,58		
		5,0845	30,32	16,54		
		5,8230	34,80	16,58		
		5,7888	34,50	16,55		
BaCl ₂	24,46	8,5489	40,11	24,44	24,48	+0,08
		8,8946	41,82	24,52		
		8,6909	40,85	24,50		
		8,9356	41,96	24,44		
CuCl ₂	19,08	6,9825	39,60	19,07	24,48	0,00
		7,9205	45,02	19,09		
Pb(NO ₃) ₂ . . .	29,43	11,0205	39,15	29,42	22,62	—0,03
CdCl ₂ (durch HCl stabilisiert)	22,60	8,2340	40,67 *	22,64		+0,09
		8,3207	41,00	22,60		
		8,2543	40,77	22,63		
		8,2290	40,52	22,60		

* HCl-Zusatz abgezogen.

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Wofatitmethode in der oben angegebenen Form sehr genaue Ergebnisse liefert. Der mittlere Fehler beträgt +0,06 % des gravimetrisch ermittelten Wertes. Einzelne Bestimmungen schwanken von —0,1 bis +0,2 % (z. B. bei der CaCl₂-Lösung). Es fällt auf, daß die Abweichung fast durchweg positiv ist. Wahrscheinlich äußert sich hierin eine schwache Löslichkeit des Wofatitharzes, das ja im regenerierten Zustand selbst eine Säure darstellt und somit bei der Titration des Filtrates mit erfaßt wird.

Tabelle 5. Das Wofatieren reiner Salze.

Salz	Einwaage g	Säule	100/500 titriert ml 0,1 n NaOH-Lösung	Indikator	Gehalt %	Bemerkungen
<i>a) einbas. Säuren</i>						
NaNO ₃	1,5008	K	34,80	Methylrot	98,8	} techn. Ware } wasserhalt.
	1,7050	KS	39,73	„	99,0	
CH ₃ COONa · 3 H ₂ O	2,7283	KS	39,94	Phenolphthalein	99,7	
HCOONa	1,3830	KS	40,77	„	100,1	
KCNS	1,9560	K	40,14	„	99,9	
	1,9640	KS	40,41	„	100,0	
Mg(ClO ₄) ₂ · 4 H ₂ O .	2,2334	KS	30,20	Methylrot	99,9	
C ₆ H ₅ SO ₃ Na . . .	3,6008	K	40,00	„	100,1	
<i>b) zweibas. Säuren</i>						
Na ₂ SO ₄	1,4264	K	39,98	Methylrot	99,7	
	1,4238	KS	39,91	„	99,6	
K ₂ S ₂ O ₈	2,7128	KS	40,09	„	99,8	
K-Na-Tartrat (Seignettesalz) .	2,8250	K	40,10	Phenolphthalein	100,0	
<i>c) dreibas. Säuren</i>						
KH ₂ PO ₄ (n. SÖRENSEN) .	1,5030	K	43,92	Thymolphthalein	99,8	} Gehalt über } Mg ₂ P ₂ O ₇ = } 99,9% } über } Mg ₂ P ₂ O ₇ = } 100,2% }
	1,5058	KS	22,01	Dimethylgelb	99,7	
			44,10	Thymolphthalein	99,8	
(NH ₄) ₂ HPO ₄ . . .	1,5750	KS	47,60	„	100,2	
Na-Citrat C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ · 2 H ₂ O	1,7247	K	35,15	Phenolphthalein	99,9	
<i>d) vierbas. Säuren</i>						
K ₄ Fe(CN) ₆ · 3 H ₂ O .	2,1130	K	40,30	Phenolphthalein	100,9	} leicht } verwittert
	2,1160	KS	40,44	„	100,9	
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10 H ₂ O .	2,2300	K	20,07	Dimethylgelb	100,4	
	2,2303	KS	20,01	„	100,1	

Tab. 5 zeigt, daß durch Wofatieren praktisch aus jedem Salz, sofern es in wäßriger Lösung dissoziiert, quantitativ die zugrundeliegende Säure freigemacht werden kann. Voraussetzung ist, daß die freigemachte Säure in wäßriger Lösung beständig ist. Die Methode ist daher für Sulfite, Sulfide, Carbonate, Nitrite usw. nicht geeignet. Auch Salze leicht reduzierbarer Säuren lassen sich so nicht zerlegen. Permanganate, Chromate, Wolframate, Vanadate und Molybdate werden am Wofatitharz teilweise reduziert und geben niedrigere Oxydationsstufen der ihnen zugrunde liegenden Metalle, die dann als Kationen im Austauscher festgehalten werden.

Mit der vorstehend geschilderten Wofatitmethode ist die Gehaltsbestimmung reiner Salze bzw. reiner Salzlösungen um eine interessante Möglichkeit bereichert worden. Die Ergebnisse dürften die gleiche Genauigkeit erreichen wie Gehaltsbestimmungen auf Grund von Dichte- und Refraktionsmessungen. Sobald es sich aber um die Analyse von Salzgemischen handelt, müssen die physikalischen Methoden notwendigerweise versagen. Hier vermag der Kationenaustausch häufig besonders wertvoll zu werden, um zeitraubende Analysenvorgänge wesentlich abzukürzen. Da durch den H-Austausch und die anschließende alkalimetrische Titration die gesamten Säureäquivalente bestimmbar werden, bedarf es bei binären Salzgemischen mit verschiedenem Anion noch der weiteren analytischen Bestimmung des einen Anions. Das andere wird rechnerisch aus der Differenz gefunden. Einige Beispiele dieser Art seien im folgenden kurz mitgeteilt.

Beispiel 1: K_2SO_4 — KCl

eingewogen = 0,7486 g K_2SO_4 in 100 ml Wasser gelöst, durch Wofatit KS
0,7511 g KCl gegeben, Filtrat auf 500 ml aufgefüllt, davon
100 ml titriert.

a) mit 0,1 n NaOH-Lösung (Methylrot) = 37,26 ml

b) mit 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung (VOLHARD) = 20,20 ml

gefunden: 0,7470 g K_2SO_4

0,7524 g KCl

Beispiel 2: KH_2PO_4 — K_2SO_4

eingewogen = 0,7510 g KH_2PO_4 in 100 ml Wasser gelöst, durch Wofatit KS
0,7366 g K_2SO_4 gegeben, Filtrat auf 500 ml aufgefüllt, davon
100 ml titriert.

a) mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Dimethylgelb = 27,90 ml

b) mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Thymolphthalein = 38,90 ml

gefunden: 0,7500 g KH_2PO_4

0,7370 g K_2SO_4

Beispiel 3: KH_2PO_4 — KCl — K_2SO_4

eingewogen = 0,5034 g KH_2PO_4 in 100 ml Wasser gelöst, durch Wofatit KS
0,5015 g KCl gegeben, Filtrat auf 500 ml aufgefüllt, davon
0,4995 g K_2SO_4 100 ml titriert.

a) mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Dimethylgelb = 32,35 ml

b) mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Thymolphthalein = 39,80 ml

c) mit 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung nach VOLHARD = 13,45 ml

gefunden: 0,5070 g KH_2PO_4

0,5010 g KCl

0,4995 g K_2SO_4

Zusammenfassung.

Für die Anwendung des Kationenaustauschs in der Analyse wird eine Laboratoriumssäule beschrieben und eine genaue Arbeitsvorschrift mitgeteilt, nach der die Umsetzung von Salzlösungen in die entsprechenden

freien Säuren quantitativ erfolgt. Durch einfache alkalimetrische Titration sind Gehaltsbestimmungen reiner Salzlösungen mit einem mittleren Fehler von $+0,06\%$ durchführbar. Es wird schließlich an einigen Beispielen gezeigt, daß man sich der Austauschermethode auch bei Salzgemischen mit Vorteil bedienen kann.

Literatur.

¹ SAMUELSON: Diese Z. **116**, 328 (1939), 1. Mitteilung. — ² SAMUELSON: Svensk. Kem. Tidskr. **51**, 195 (1939), 2. Mitteilung. — ³ WIESENBERGER: Mikrochemie **20**, 176 (1941). — ⁴ SAMUELSON: Svensk. Kem. Tidskr. **52**, 115 (1940), 3. Mitteilung. — ⁵ GOEHRING, M. u. J. DARGE: Diese Z. **125**, 180 (1943). — ⁶ SAMUELSON: Svensk. Kem. Tidskr. **52**, 241 (1940). — ⁷ KLEMENT: Diese Z. **127**, 2 (1944). — ⁸ GRIESSBACH: Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis. Beihefte zur Z. des VdCh. (1939).

Dr. R. WICKBOLD, Marl, Kr. Recklinghausen, Bitterfelder Straße 14.

Aus der Anorg. Analytischen Abteilung des Chem. Institutes der Universität Mainz.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 21.

Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe.

1. Teil: Trennung von Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd.

Von

WILHELM GEILMANN und HELMUT BODE.

(Eingegangen am 5. Februar 1951.)

Allgemein anwendbare Verfahren zur Abtrennung des Rheniums sind die Destillation im Chlorwasserstoffstrom ^{1,2} oder aus schwefelsaurer Lösung ^{3,4} bzw. die Fällung des Rheniums mit H_2S aus saurer Lösung ^{5,6,7}. Beide Verfahren sind zur Abtrennung größerer und kleinster Mengen Rhenium brauchbar, jedoch kann in beiden Fällen das Rhenium von anderen Elementen begleitet sein. Diese, die Rheniumbestimmung zum Teil störenden Begleitstoffe gehören alle der Schwefelwasserstoffgruppe an, so daß für die Praxis die Entwicklung von Trennungsv erfahren für Rhenium von diesen ausreichend ist. Die Untersuchungen können sich auf das Verhalten des $Re(VII)$ beschränken, da dies entweder von vornherein in der Analyse vorliegt oder durch Oxydation der Analysenlösung leicht zu erhalten ist.

1. Die Trennung des Rheniums von Silber.

a) Fällung des Silbers als Chlorid.

Aus Untersuchungen über die Bestimmung des Cl' neben $(ReO_4)'$ durch Fällung als $AgCl$ ⁸ ging hervor, daß eine Verunreinigung des

Silberchlorids durch das verhältnismäßig schwer lösliche AgReO_4 nicht erfolgt, so daß auch die Trennung des Ag von Re durch Fällung als AgCl ohne weiteres möglich sein mußte. Es war nur zu prüfen, ob auch bei Anwesenheit größerer Silbermengen ein Mitfallen von Rheniumspuren unterblieb. Die Fällung des Silbers als AgCl neben Rheniummengen der gleichen Größenordnung ist schon von anderer Seite angewandt worden⁹. Im Filtrat wurde Re als Sulfid gefällt und als Nitronperrhenat zur Wägung gebracht. Wegen der dort gegebenen Beleganalysen und der für kleine Rheniumwerte gefundenen günstigen Ergebnisse wurde die Methode in diesem Bereich nicht weiter überprüft.

Arbeitsvorschrift: Die schwach salpetersaure Lösung, die neben Ag das Rhenium als Re (VII) enthält, wird in der Siedehitze tropfenweise mit NaCl -Lösung in geringem Überschuß gefällt. AgCl wird in üblicher Weise abgetrennt und zur Auswaage gebracht. Die Bestimmung kleiner Rheniummengen erfolgt im Filtrat nach Neutralisation der freien Salpetersäure mit NaOH nach den colorimetrischen Verfahren¹⁰. Größere Rheniummengen werden als Re_2S_7 gefällt und nach Überführung in das Perrhenat mit Nitronacetat⁵ oder Tetraphenylarsoniumchlorid¹¹ in bekannter Weise bestimmt.

Bei geringem Nitratgehalt des Filtrats, bis höchstens 0,1 m, kann das Perrhenat direkt im Filtrat mit Tetraphenylarsoniumchlorid gefällt werden, jedoch besteht in diesem Fall eine Neigung zu geringen Pluswerten. Die nebenstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte. Die

Tabelle 1. *Trennung Silber-Rhenium. Fällung von Ag als AgCl.*

Angewandt		Gefunden	
Ag	Re	Ag	Re
57,6 mg	50 μg	57,7 mg	52,0 μg
57,6 „	50 „	57,5 „	50,5 „
57,6 „	50 „	57,5 „	49,0 „
115,2 „	50 „	115,1 „	48,0 „
230,4 „	50 „	230,8 „	53,0 „
460,8 „	50 „	461,1 „	50,5 „
460,8 „	50 „	460,7 „	48,0 „

abfiltrierten AgCl -Niederschläge erwiesen sich bei besonderer Prüfung als frei von Rhenium.

b) Fällung des Silbers als Metall.

Silber läßt sich aus ammoniakalischer Lösung durch Hydrazin quantitativ fällen, während eine Reduktion und Fällung des Rheniums unterbleibt.

Arbeitsvorschrift: Die Ag und Re (VII) enthaltende schwach salpetersaure Lösung wird mit soviel NH_3 versetzt, daß der zuerst ausfallende Niederschlag eben wieder in Lösung geht. Dann wird in der Siedehitze ein Überschuß einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat zugegeben. Nach dem Zusammenballen des ausgefallenen Niederschlags wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das

abgeschiedene Silber wird in HNO_3 gelöst und durch Titration oder gravimetrisch bestimmt. Größere Rheniummengen müssen infolge des NO_3^- -Gehaltes durch Sulfidfällung abgetrennt und nach bekannten Methoden aufgearbeitet werden. Kleine Rheniummengen lassen sich dagegen im Filtrat ohne weiteres colorimetrisch bestimmen.

Bei Anwesenheit von 60—150 mg Ag wurden an Stelle von 50 μg Re 48,0 und 53,0 μg Re wiedergefunden.

c) Fällung des Rheniums bei Anwesenheit von Silber.

Liegen größere Rheniummengen neben Silber vor und wird auf die Silberbestimmung kein Wert gelegt, so kann bei Abwesenheit von Nitraten das Rhenium unmittelbar in üblicher Weise als Nitronverbindung gefällt werden. Neben 50—100 mg Ag wurden 5,0 bzw. 10,0 mg e mit einer Abweichung von — 0,06 bzw. — 0,04 mg wiedergefunden. Das ausgeschiedene Nitronperrhenat ist bei Anwendung völlig chloridfreier Reagenzien silberfrei*.

Die Fällung des Rheniums mit Tetraphenylarsoniumchlorid verbietet sich bei Anwesenheit von Silber.

2. Die Trennung des Rheniums von Quecksilber.

Für die Trennung von Rhenium und Quecksilber ist von HÖLEMANN ein etwas umständliches Verfahren angegeben worden⁹, wobei das Quecksilber in zwei Anteilen gefällt wird.

Bequemer läßt sich die Abtrennung von Hg durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung durchführen. Als Reduktionsmittel können unter anderen verwendet werden: H_2O_2 in natronalkalischer und Hydrazin in ammoniakalischer Lösung.

a) Fällung des Quecksilbers durch NaOH und H_2O_2 ^{13, 14, 15}.

Arbeitsvorschrift: Die auf etwa 80° C erwärmte Lösung, die Hg (II) als Chlorid oder Nitrat und Rhenium als Re (VII) enthält, wird mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt, und mit NaOH gegen Phenolphthalein deutlich alkalisch gemacht. Dann wird noch 15 min unter wiederholtem Umschwenken auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgefallene Quecksilbermetall wird in einen Filtertiegel abgesaugt, mit Aceton gewaschen und nach Trocknen im Vakuumexsiccator gewogen. Der Auswaage ist eine von der Quecksilbermenge abhängige Korrektur hinzuzuzählen. Die Rheniumbestimmung im Filtrat geschieht für kleine Mengen colorimetrisch ohne irgendwelche weitere Behandlung der erhaltenen Lösung nach Einengen auf ein passendes Volumen. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Rheniums im Filtrat wird bei Anwesenheit von Nitraten eine H_2S -Druckfällung des Rheniums eingeschaltet und das erhaltene Re_2S_7 sorgfältig nitratfrei gewaschen. Die Bestimmung erfolgt nach Lösen in Natronlauge und H_2O_2 als Nitron- oder Tetraphenylarsoniumperrhenat.

Ist die Cl^- -Konzentration des auf ein für die Nitronfällung zweckmäßiges Volumen eingengten Filtrats kleiner als etwa 0,7 n, so kann ohne weiteres mit Nitron gefällt

* Zur Bestimmung von Nitrat neben Silber ist Nitron von GUTBIER¹² angegeben worden.

werden. Bei höheren Cl' -Konzentrationen muß wie bei Vorhandensein von HNO_3 verfahren werden, da sich sonst bei der Nitronfällung leicht ein Gel bildet. Dagegen ist dann die Fällung mit Tetraphenylarsonium ohne weiteres durchführbar (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. *Trennung Quecksilber-Rhenium.*
Reduktion von Hg mit NaOH + H_2O_2 .

Angewandt		Gefunden	
Hg	Re	Hg	Re
100,0 mg	50 μg	99,3 mg	51,5 μg
100,0 „	50 „	99,5 „	49,0 „
200,0 „	50 „	198,8 „	50,5 „
400,0 „	50 „	399,5 „	49,0 „
100,0 mg	5,0 mg	99,6 mg	5,03 mg**
200,0 „	5,0 „	199,4 „	4,99 „**
100,0 „	5,0 „	99,5 „	5,06 „*
200,0 „	5,0 „	199,7 „	4,99 „*
100,0 „	5,0 „	99,7 „	4,96 „***
200,0 „	5,0 „	199,6 „	4,99 „***
100,0 „	5,0 „	—	5,04 „****

* Filtrat an $\text{Cl}' > 1 \text{ n}$; Re durch Druckfällung mit H_2S abgetrennt usw.

** Filtrat etwa 0,4 n an Cl' ; Fällung mit Nitron aus dem Filtrat ohne H_2S -Druckfällung.

*** Aus $(\text{NO}_3)'$ -haltiger Lösung mit H_2S abgetrennt usw.

**** Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid aus dem Filtrat ohne H_2S -Fällung.

b) Fällung des Quecksilbers mit Hydrazin in ammoniakalischer Lösung.

Um Quecksilber aus seinen Lösungen als Metall auszufällen, ist auch die Verwendung von Hydrazinsulfat in ammoniakalischer Lösung vorgeschlagen worden^{16, 17, 15, 18}, die sowohl bei nitrat- als auch bei chloridhaltigen Lösungen zu einwandfreien Werten für Quecksilber führt. Allerdings fließt das ausgeschiedene Quecksilbermetall etwas weniger gut zusammen als bei der Verwendung von NaOH und H_2O_2 . Von vornherein war es nicht sicher, ob nicht auch Rhenium durch dieses Reduktionsmittel mit niedergeschlagen würde. So konnte LAING¹⁹ nach Reduktion von etwa 50 mg Re in etwa 50 ml n Salzsäure mit Hydrazinsulfat bei anschließender Neutralisation der Lösung mit NaOH auf $\text{pH } 5$ fast das gesamte Rhenium als Dioxydhydrat ausfällen. Bei der Verwendung von NH_3 zur Neutralisation fand er dagegen nur geringere Rheniummengen im Niederschlag, was nach HURD²⁰ durch Bildung kolloider Lösungen von ReO_2 bedingt sein soll. Andererseits geben KAO und CHANG²¹ an, daß alles Rhenium — im Gang nach NOYES und BRAY²² gelangt es im wesentlichen in die Cu-Te-Gruppe — in das Filtrat geht, wenn man Te und danach Rh und Ir fällt und aus dem erhaltenen Filtrat etwa vorhandene Reste der genannten Elemente aus heißer salzsaurer

Lösung mit Hydrazinhydrochlorid und Natriumbisulfit abscheidet. Bei eigenen Versuchen zeigte sich, daß bei der Reduktion des Quecksilbers mit Hydrazinsulfat in ammoniakalischer Lösung das gesamte Rhenium im Filtrat bleibt.

Die Tatsache, daß im Filtrat der Fällung des Quecksilbers mit Hydrazin die colorimetrische Bestimmung des Rheniums ohne weiteres zu richtigen Werten führt, zwingt zu dem Schluß, daß das Rhenium in diesen Filtraten in einer Wertigkeitsstufe höher als 4 vorliegen muß, da 4wertiges Rhenium die Farbreaktion nicht gibt. Es wurden deshalb einige Versuche über die Einwirkung von Hydrazin auf Lösungen von Perrhenaten durchgeführt.

5,0 mg Re als KReO_4 wurden in 25 ml Wasser gelöst und mit 0,5 g Hydrazinsulfat versetzt. Dann wurde zum Sieden erhitzt, nach $\frac{1}{2}$ Std von der Heizplatte genommen und auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Es zeigte sich kein erkennbarer Farbumschlag oder gar Niederschlag in der Lösung. Nach Auffüllen auf 100 ml wurde in 1 ml das Re colorimetrisch bestimmt. Es wurden $47 \mu\text{g}$ Re gefunden. Danach tritt in neutraler Lösung durch Hydrazin praktisch keine Reduktion des Re (VII) ein.

5,0 mg Re als KReO_4 wurden in 25 ml n Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Hydrazinsulfat zum Sieden erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Std gelinden Siedens blieb die Lösung völlig klar und auch bei der anschließend durchgeführten Neutralisation der Lösung mit NaOH zeigte sich weder eine Verfärbung noch ein Niederschlag. Ebenso war nach starkem Alkalischemachen mit NaOH keinerlei Änderung im Aussehen der Lösung erkennbar. Die gegen Phenolphthalein alkalische Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt und in 1 ml dieser Lösung Re ohne vorherige Oxydation colorimetrisch bestimmt und $47,5 \mu\text{g}$ Re gefunden. Es kann also auch unter diesen Bedingungen keine Rede von einer Reduktion des Re (VII) zu Re (IV) sein. Die Lösung enthielt noch unzerstörtes Hydrazin, da nach Zugabe einer ammoniakalischen $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung beim Erhitzen sofort metallisches Hg ausfiel.

Daß Hydrazin schwächer als Zn oder SnCl_2 in seiner Reduktionswirkung gegenüber Re(VII) ist, stellte schon TURKIEWICZ²³ fest. HEYNE und MOERS²⁴ fanden, daß beim Versetzen einer wäßrigen KReO_4 -Lösung mit Hydrazin-Hydrochlorid zunächst keine Reaktion erfolgt, vielmehr erst beim Einengen auftritt. Das gleiche geht aus Arbeiten von I. u. W. NODDACK hervor^{25,26}, die Re(VII) dadurch zu Re(IV) reduzieren, daß sie die mit Hydrazin-Hydrochlorid versetzten KReO_4 -Lösungen zur Trockne dampfen²⁵ oder eine stark alkalische Suspension von KReO_4 mit Hydrazin-Hydrochlorid versetzen²⁶. In allen diesen Fällen wird also, um Reduktion zu erreichen, in heiß gesättigten Lösungen von KReO_4 gearbeitet.

Auf Grund der Versuche und der Angaben aus der Literatur läßt sich über das Verhalten des Re(VII) zu Hydrazin folgendes sagen: Liegt Rhenium in seinen Lösungen in hoher Konzentration vor, so erfolgt sowohl in saurer als auch in neutraler oder alkalischer Lösung Reduktion zu Re(IV), die jedoch in wäßrigen Lösungen sicher nicht quantitativ gestaltet werden kann; liegt Rhenium jedoch in Verdünnungen vor, die

weniger als 0,2 mg Re/ml enthalten, so ist eine merkliche Reduktion weder in saurer noch in neutraler oder alkalischer Lösung zu beobachten.

Arbeitsvorschrift: Die Hg (II) und Re (VII) enthaltende salz- oder salpetersaure Lösung wird auf etwa 80° C erwärmt und schwach ammoniakalisch gemacht. Nach Zusatz von festem Hydrazinsulfat wird noch 1—2 Std auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgefallene Metall wird in einen Filtrtiegel abgesaugt, mit Aceton gewaschen und nach Trocknen im Vakuumexsiccator gewogen. Der Auswaage ist eine von der Quecksilbermenge abhängige Korrektur hinzuzuzählen¹⁸. Im Filtrat wird das Rhenium colorimetrisch ohne Zerstörung des Hydrazinüberschusses und Oxydation bestimmt.

Bei größeren Rheniumkonzentrationen darf diese bei der Ausfällung des Quecksilbers nicht größer als etwa 0,2 mg Re/ml sein. Das Rhenium wird aus dem Filtrat der Quecksilberfällung mit H₂S abgeschieden und wie üblich weiter verarbeitet.

Bei Vorliegen von 100 mg Hg und 50 µg Re in der Ausgangslösung wurden bei 10 Versuchen zwischen 48,5 und 50,5 µg Rhenium wiedergefunden. Nach Auflösen des ausgefällten Quecksilbers in HNO₃ und erneutem Fällern mit NaOH und H₂O₂ wurde in den Filtraten hiervon kein Rhenium nachgewiesen.

c) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Quecksilbers.

Die Fällung des Rheniums als Nitronperrhenat vor der Abtrennung des Quecksilbers läßt sich nur durchführen, wenn die Analysenlösung weder Cl' noch irgendwelche die Nitronfällung allgemein störenden Säure-Ionen enthält. Aus Lösungen von Hg-Sulfat führt die Nitronfällung zu einwandfreien Re-Werten, wenn nach der üblichen Arbeitsvorschrift verfahren wird. Bei Anwesenheit von Cl' gibt Hg(II) mit Nitron eine farblose recht schwer lösliche Verbindung*, die in der Hitze oder Kälte gefällt als feine weiße Trübe in der Flüssigkeit suspendiert bleibt und nur dann zum Ausflocken zu bringen ist, wenn die Konzentration an gelösten Salzen z. B. Ammoniumsulfat nicht zu gering ist. Infolge der Bildung dieser Verbindung ist natürlich eine Rheniumbestimmung mit Nitron unmöglich.

Mit Tetraphenylarsonium fällt Quecksilber quantitativ.

Eine colorimetrische Bestimmung des Rheniums in einer gleichzeitig Hg(I) oder Hg(II) und Re(VII) enthaltenden Lösung ist ohne vorherige Abtrennung des Quecksilbers möglich, wenn nicht zu viel Hg(I) vorhanden ist, doch ist das Hantieren mit dem beim Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Äther feinst zerteilten Quecksilber wenig angenehm.

3. Die Trennung des Rheniums von Blei.

Eine Abscheidung des Bleis als Sulfat durch Eindampfen der Lösung mit H₂SO₄ ist wegen der Flüchtigkeit des Rheniums nicht durchführbar.

* Es handelt sich bei diesem Niederschlag nicht um Hg₂Cl₂, das etwa durch Reduktion entstanden sein könnte, sondern um eine Verbindung von Nitron mit einem Hg-Chloro-Komplex.

a) Fällung des Bleis als Chromat^{27, 28, 29}.

Die Abtrennung des Bleis aus schwach salpetersaurer oder essigsaurer Lösung als Chromat ist möglich. Das ausgefällte Bleichromat enthielt selbst bei einem Verhältnis von Re : Pb wie 5 : 200 kein Rhenium. Vor der Bestimmung des Rheniums im Filtrat ist die Abtrennung des Chromatüberschusses erforderlich. Soll die Nitronfällung erfolgen, so ist zu berücksichtigen, daß Chromat ebenfalls eine schwerlösliche Verbindung mit Nitron bildet. Bei der colorimetrischen Bestimmung stört das vorhandene Chromat durch seinen SnCl_2 -Verbrauch, so daß jetzt die erforderliche SnCl_2 -Konzentration nicht mehr genau zu definieren ist. Der Versuch, den Chromatüberschuß durch Fällung als Bariumchromat zu beseitigen, führte stets zu niedrigen Werten für Rhenium. Diese Erscheinung ist dem Verhalten des Rheniums bei der Fällung des Molybdäns als Bariummolybdat analog³⁰. Daher wurde der Chromatüberschuß in saurer Lösung mit H_2O_2 reduziert und nach Verkochen von H_2O_2 das Cr(III) mit NaOH gefällt. Die in den Filtraten von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefundenen Rheniumwerte sind befriedigend genau. Für die anschließende gravimetrische Bestimmung des Rheniums wurde zur Reduktion des Chromatüberschusses auch schwefelige Säure verwendet, deren Überschuß vor dem weiteren Verarbeiten der Lösungen verkocht wurde. Liegt eine von Nitraten freie Lösung vor, so kann in der mit H_2O_2 reduzierten sauren Lösung, sofern die Cl' -Konzentration kleiner als etwa 0,7 n ist, das Perrhenat mit Nitron gefällt werden. Andernfalls ist eine Druckfällung des Rheniums mit H_2S einzuschalten, vor der H_2O_2 oder SO_2 völlig

Tabelle 3. Trennung Blei-Rhenium. Fällung von Pb als PbCrO_4 .

Angewandt		Gefunden	
Pb	Re	Eb	Re
98,7 mg	50 μg	98,6 mg	49,0 μg
98,7 „	50 „	98,6 „	50,5 „
98,7 „	50 „	98,9 „	49,0 „
197,4 „	50 „	197,0 „	48,5 „
197,4 „	50 „	197,5 „	50,0 „
197,4 „	50 „	197,6 „	49,0 „
272,0 „	5,0 mg	— „	4,99 mg*
272,0 „	5,0 „	— „	5,03 „ *
136,0 „	5,0 „	136,2 „	5,06 „
136,0 „	5,0 „	135,7 „	5,03 „
272,0 „	5,0 „	— „	4,96 „
272,0 „	5,0 „	— „	4,99 „

* Diese Werte wurden erhalten beim Arbeiten in nitratfreien Lösungen aus den essigsauren Filtraten der Chromatfällung. Nach Versetzen des Filtrates mit H_2SO_4 und Reduktion des Chroms mit H_2O_2 wurde Re mit Nitron ohne Abtrennung des Chroms gefällt.

verkoht sein müssen, um die Ausfällung eines an freiem Schwefel reichen Gemisches von Re_2S_7 und Schwefel zu verhindern, das eine besondere Behandlung verlangen würde, wenn die Nitronfällung angewandt wird³¹.

Arbeitsvorschrift: Die Pb (II) und Re (VII) enthaltende Lösung wird mit HNO_3 oder Essigsäure mäßig angesäuert und bei 70—80° C unter beständigem Rühren langsam mit einem Überschuß einer Ammoniumchromatlösung gefällt. Man beläßt das Fällungsgefäß 15 min auf dem Wasserbad, läßt erkalten und saugt nach einigen Stunden den Niederschlag durch einen Filtertiegel ab. Nach Waschen mit heißem Wasser wird bei 130—140° C getrocknet und gewogen. Für die folgende Bestimmung des Rheniums wird das Filtrat mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt, bis die Lösung die rein grüne Farbe von Cr (III) zeigt. Dann verkoht man den Überschuß an H_2O_2 . Für die colorimetrische Bestimmung des Rheniums wird hierauf das Cr (III) durch NaOH ausgefällt und das Rhenium im Filtrat colorimetrisch bestimmt. Für die Bestimmung größerer Rheniummengen trennt man diese durch Druckfällung mit H_2S ab und verfährt mit Re_2S_7 wie üblich. Liegt eine von Nitraten und sonstigen störenden Ionen freie Lösung vor, so können sowohl die Nitronfällung als auch die Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid bei Anwesenheit von Cr (III) ausgeführt werden.

Hat man im Laufe einer Analyse Pb und Re als Sulfide abgetrennt, so wird zur Trennung beider voneinander ein Auflösen des Niederschlags notwendig*. Soll die Rheniumbestimmung auf gravimetrischem Wege erfolgen, so ist die Anwendung von HNO_3 wenig günstig**. Am besten behandelt man die gemischten Sulfide mit 50 %iger Essigsäure und H_2O_2 , wodurch beim Erwärmen in wenigen Minuten eine völlige Auflösung von Re_2S_7 und völlige Umsetzung von PbS teils zu PbSO_4 , teils zu Pb-Acetat erreicht wird. Liegt nur wenig Blei vor, so löst man den Rückstand unter Zugabe von Ammoniumacetat auf, fällt das Blei als Chromat und trennt im Filtrat das Rhenium durch Druckfällung mit H_2S vom Chromatüberschuß und Ammoniumacetat ab. Bei der großen vorhandenen Menge an Ammoniumacetat ist vor der H_2S -Fällung der Zusatz einer erheblichen Menge an Salzsäure erforderlich, damit

* Legt man auf die Bestimmung des Bleis in derselben Analyse keinen Wert, so kann man den Niederschlag mit NaOH und H_2O_2 behandeln und vom Rückstand abfiltrieren. Das Rhenium befindet sich quantitativ im Filtrat, während die Masse des Bleis in dem nach wie vor schwarz gefärbten Rückstande bleibt. Die Anwendbarkeit dieses von W. GEILMANN u. F. WEIBKE³² für Rheniummengen von 10–30 mg angegebene Verfahrens auch auf kleinere Rheniummengen von 50 μg Re neben bis zu 200 mg Pb wurde durch eigene Versuche belegt.

** Bei sorgfältigem Arbeiten können aber auch hier richtige Werte erhalten werden. Zweckmäßig läßt man, um einen Überschuß an HNO_3 zu beseitigen, die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gehen. Hierbei treten, auch bei völligem Fehlen von als Base reagierenden Ionen, keine Verluste an Rhenium ein, wie ein Versuch zeigt, bei dem eine Lösung von KReO_4 im Laufe von 14 Std 10mal mit je 2 ml Salpetersäure (D 1,4) auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht wurde. Den trockenen Rückstand nimmt man mit Ammoniumacetatlösung auf und verfährt weiter wie oben angegeben.

der für eine quantitative Fällung notwendige pH -Wert von 1—2 erreicht wird*.

Liegen größere Mengen an Blei vor, so verdünnt man die durch Behandeln der gemischten Sulfide mit CH_3COOH und H_2O_2 erhaltene Lösung mit Wasser. Sie enthält das gesamte Rhenium. Man filtriert vom $PbSO_4$ -Rückstand ab, den man mit Wasser quantitativ auswäscht. Den Rückstand löst man mit Ammoniumacetatlösung** und fällt dann in beiden Anteilen getrennt das Blei als Chromat. Die Niederschläge sammelt man in demselben Filtertiegel, wobei aber die Filtrate einzeln aufgefangen werden. Nur in der essigsäuren Lösung, die kein Ammoniumacetat enthält, wird das Rhenium bestimmt. Eine Abtrennung des Rheniums durch Druckfällung mit H_2S ist hier nicht notwendig, es genügt, vor der Fällung des Rheniums mit Nitron oder Tetraphenylarsoniumchlorid das Chromat in der essigsäuren Lösung zu $Cr(III)$ zu reduzieren. Bei der Trennung eines Sulfidgemisches aus Blei- und Rheniumsulfid, enthaltend etwa 100 mg Blei und 5,0 mg Rhenium, wurde in 5 Bestimmungen 4,96; 4,99; 4,83; 4,93; 4,96 mg Rhenium gefunden. Das Blei fand sich zu je etwa gleichen Teilen in beiden Anteilen der Lösung.

b) Fällung des Bleis mit 8-Oxychinolin³⁴.

Im Filtrat der 8-Oxychinolinfällung werden für Rhenium richtige Werte erhalten, einerlei, ob die Bestimmung colorimetrisch oder gravimetrisch erfolgt. Wegen der wenig selektiven Eigenschaften des 8-Oxychinolins, insbesondere aber wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit der Bleiverbindung, wird man zu diesem Verfahren seltener greifen.

Arbeitsvorschrift: Die zum Sieden erhitzte neutrale Untersuchungslösung wird je 100 ml Volumen mit 1,5 ml 65% iger Essigsäure versetzt. Dann wird in der Hitze ein Überschuß einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von 8-Oxychinolin zugegeben, danach Ammoniak zu bis pH 8,5—9,5. Durch Umrühren kann das Zusammenballen des aus der leicht bräunlich-gelb gefärbten Lösung ausfallenden Niederschlags beschleunigt werden. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird filtriert und mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen.

Für die colorimetrische Rheniumbestimmung kann man entweder den Oxychinolinüberschuß durch Fällen mit $ZnCl_2$ -Lösung in der Hitze beseitigen und die der Löslichkeit des Zn -Oxychinolates entsprechende Restmenge durch Oxydation mit $NaOH$ und H_2O_2 zerstören³⁵ oder nach Einengen des Filtrates ohne anzusäuern den Oxychinolinüberschuß durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernen³⁶. Die gravime-

* Auf die Druckfällung hier zu verzichten ist nicht angängig, da bei Anwesenheit größerer Mengen Ammoniumacetat Nitronperrhenat nur schwierig krystallisiert und eine quantitative Ausfällung des Rheniums kaum möglich ist.

** MAJDEL³³ gibt als Lösemittel mit dem besten Auflösungsvermögen für $PbSO_4$ eine Mischung von 100 ml gesättigter Ammoniumacetatlösung mit 15 ml konz. Ammoniak an.

trische Bestimmung des Rheniums kann im Filtrat direkt mit Nitron bzw. Tetraphenylarsoniumchlorid erfolgen, wie es für die Bestimmung des Rheniums im Anschluß an die Fällung des Molybdäns mit 8-Oxychinolin³⁷ üblich ist. Für die Nitronfällung dürften hier andere als essigsäure Lösungen kaum in Frage kommen. Andernfalls ist eine Druckfällung des Rheniums mit H_2S aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrate der Oxychinolinfällung einzuschalten.

Tabelle 4.
Trennung Blei-Rhenium. 8-Oxychinolinfällung von Pb.

Angewandt		Gefunden	
Re	Pb	Pb	Re
98,4 mg	50 μg	98,1 mg	49,0 μg *
98,4 „	50 „	98,0 „	50,0 „ *
49,2 „	50 „	49,1 „	50,5 „ **
147,6 „	50 „	—	52,0 „ **
98,4 „	5,0 mg	98,0 „	5,03 mg***
49,2 „	5,0 „	48,7 „	4,96 „ ***
49,2 „	5,0 „	49,1 „	4,99 „ ****
98,4 „	5,0 „	—	4,96 „ ****

* Oxychinolinüberschuß mit ZnCl_2 -Lösung gefällt usw.

** Oxychinolinüberschuß ausgeäthert.

*** Rhenium im Filtrat der Oxychinolinfällung ohne weiteres mit Nitron gefällt.

**** Rhenium aus dem Filtrat der Bleifällung durch Druckfällung mit H_2S abgeschieden; mit NaOH und H_2O_2 oxydiert; mit Nitron bestimmt.

c) Fällung des Bleis als $\text{Pb}(\text{OH})(\text{SCN})$ ³⁸.

Das Verfahren ermöglicht eine schnelle und bequeme Abtrennung des Bleis aus Lösungen, in denen größere Mengen an Ammoniumsalzen fehlen und die frei sind von Cu, Zn, Cd, Mn u. a., die mit Pyridin und Rhodan-Ion schwerlösliche Verbindungen bilden.

Arbeitsvorschrift: In die etwa 50 ml betragende, schwach saure Analysenlösung, die das Blei in möglichst hoher Konzentration enthalten soll, wird in der Kälte je 0,1 g Blei eine Lösung von 1 g NH_4SCN und 1 ml Pyridin in wenig Wasser unter Rühren eingegeben. Ohne das Absitzen des Niederschlages abzuwarten, wird durch einen Filtrtiegel filtriert. Sollten die ersten Anteile nicht völlig klar durchlaufen, so sind sie erneut auf das Filter zu geben. Gewaschen wird 3—5 mal mit Wasser von Zimmertemperatur, das je 100 ml 2 g NH_4SCN und 1 ml Pyridin enthält, dann 2—3 mal mit 95%igem Alkohol, dem etwa 1% Pyridin zugesetzt ist und schließlich 4—5 mal mit Äther. Letzterer wird gesondert aufgefangen und verworfen. Nach dem Trockensaugen wird im Vakuumexsiccator getrocknet und nach 20 min gewogen.

Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat kann ohne weiteres erfolgen. Wegen der schon vorhandenen hohen $(\text{SCN})^-$ -Konzentration ist jedoch ein Zusatz von KSCN bei der colorimetrischen

Bestimmung zu unterlassen. Die so durchweg erhaltenen Pluswerte für Rhenium sind auf die gegenüber den gewöhnlichen Verhältnissen größere (SCN)'-Konzentration bei der Farbreaktion zurückzuführen.

Tabelle 5.
Trennung Blei-Rhenium. Fällung von Pb(OH)(SCN).

Angewandt		Gefunden	
Pb	Re	Pb	Re
100,1 mg	50 µg	99,1 mg	52,0 µg
100,1 „	50 „	100,3 „	51,0 „
100,1 „	50 „	100,4 „	53,0 „
100,1 „	50 „	99,7 „	51,0 „
100,1 „	50 „	100,4 „	53,5 „
150 „	5,0 mg	—	5,03 mg*
150 „	5,0 „	—	5,04 „**

* Mit Nitron bestimmt.

** Mit Tetraphenylarsonium bestimmt.

Für die gravimetrische Rheniumbestimmung ist eine Zwischenfällung als Sulfid erforderlich. Das Auswaschen von Re_2S_7 muß so lange fortgesetzt werden, bis kein (SCN)' im Filtrat mehr nachweisbar ist, da sonst sowohl bei der Nitron- als auch bei der Tetraphenylarsoniumchloridfällung Überwerte durch mitfallendes Rhodanid entstehen.

d) Fällung des Bleis mit Thionalid^{39, 40}.

Perrhenatlösungen werden durch Thionalid weder in alkalischer noch in neutraler oder saurer Lösung gefällt. Danach mußte sich die Thionalidfällung zur Trennung des Rheniums von Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Cd, Pt, Pd und Tl eignen.

Arbeitsvorschrift: Die salzsaure Analysenlösung wird mit Na_2CO_3 neutralisiert, mit 1—2 g K-Na-Tartrat und soviel KCN versetzt, daß dessen Konzentration etwa 2—3% beträgt. Befinden sich Oxydationsmittel in der Lösung, so wird etwas Hydroxylaminhydrochloridlösung zugesetzt und kurz aufgeköcht. Die auf 50° C gebrachte Lösung fällt man dann mit dem 3—4fachen Überschuß einer etwa 2% igen alkoholischen Reagenslösung. Man erhitzt unter vorsichtigem Rühren zum Sieden; dabei wird der ausgefallene Niederschlag krystallin. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch einen Filtertiegel abgesaugt und mit Wasser KCN-frei gewaschen. Durch Waschen mit Wasser und Aceton (1 + 1), bis ein Tropfen der Waschflüssigkeit keinen merklichen Rückstand hinterläßt, wird der Niederschlag von mitgefallenem Reagens befreit und dann bei 100° C getrocknet. Der Reagensüberschuß im Filtrat wird durch Ausäthern beseitigt. Hierbei färbt sich die Ätherschicht zu Anfang schwach gelb. Das Ausäthern muß wenigstens zweimal wiederholt werden, bis die Ätherschicht völlig farblos bleibt, da sonst beim Ansäuern[1] der Lösung für die anschließende colorimetrische Bestimmung oder für

[1] Das Ansäuern muß wegen der dabei freiwerdenden HCN-Gases sehr vorsichtig unter dem Abzug erfolgen.

die Druckfällung des Rheniums mit H_2S das Reagens als weißer schwer löslicher Niederschlag ausfällt[1].

Für die colorimetrische Bestimmung des Rheniums wird die nach dem Ausäthern erhaltene Lösung auf ein Volumen von etwa 25 ml eingengt und vor der Zugabe von KSCN und SnCl_2 die nur schwach saure Lösung vorsichtshalber noch einmal ausgeäthert[2], um sicher zu sein, daß nicht durch Zersetzung entstandene Produkte durch Eigenfärbung die anschließende Rheniumbestimmung verfälschen. Soll das Rhenium gravimetrisch bestimmt werden, so kann der Reagensüberschuß sowohl ausgeäthert, als auch durch vorsichtiges Ansäuern ausgefällt und dann abfiltriert werden. Auf die von BERG³⁹ angegebene Methode, das Thionamid durch Zugabe einer J-KJ-Lösung zu schwerlöslichem Dithionamid zu oxydieren und als solches auszufiltrieren, wurde verzichtet, um nicht eine neue Fehlermöglichkeit in die anschließende gravimetrische Bestimmung des Rheniums hineinzubringen[3], doch dürfte auch dies Verfahren ohne weiteres anwendbar sein, wenn der später erhaltene Re_2S_7 -Niederschlag mit der notwendigen Sorgfalt ausgewaschen wird.

Tabelle 6. *Trennung Blei-Rhenium. Thionalidfällung von Pb.*

Angewandt		Gefunden	
Pb	Re	Pb	Re
10,9 mg	50 μg	10,8 mg	52,0 μg
10,9 „	50 „	11,1 „	53,0 „
24,7 „	50 „	25,8 „	51,5 „
24,7 „	50 „	24,8 „	49,0 „*
9,3 „	5,0 mg	9,5 „	5,06 mg
9,3 „	5,0 „	9,4 „	5,03 „
54,4 „	5,0 „	54,2 „	4,90 „

* Bei diesen Versuchen wurde der Analysenlösung kein KCN zugegeben, sondern nur mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht und K-Na-Tartrat zugegeben, um das lästige Vertreiben der HCN zu umgehen.

e) Fällung des Bleis als basisches Bleisalicylat⁴¹.

Der aus einer salpetersauren perrhenathaltigen Bleilösung, die je 40 ml Volumen 0,5 g Salicylsäure enthielt, bei Zusatz von NH_3 ausfallende

[1] Im Fall der colorimetrischen Bestimmung des Re führt ein Abfiltrieren des so ausgefallenen Reagenses nicht zum Ziel, da die noch in Lösung gebliebene Menge Thionalid mit dem zur Reduktion zugesetzten SnCl_2 einen in Säuren schwer löslichen Niederschlag bildet.

[2] Beim Arbeiten in schwach saurer Lösung ist der Anteil des in den Äther gehenden Perrhenats verschwindend gering; er liegt innerhalb der Fehlergrenze der üblichen Bestimmungsmethoden. In stärker sauren Lösungen ($> 3\text{n}$) kann er jedoch bis zu mehreren Prozent des vorhandenen Rheniums ansteigen.

[3] Nitron sowohl als auch Tetraphenylarsoniumchlorid geben mit Jodiden schwerlösliche Niederschläge.

weiße krystalline Niederschlag von basischem Bleisalicylat erwies sich bei der Prüfung als frei von Rhenium. Neben 109,2 mg Pb wurden an Stelle von 5,0 mg Rhenium durch Nitronfällung 4,96 und 4,94 mg wiedergefunden. Das Verfahren bietet aber gegenüber den vorstehend aufgeführten keine Vorteile. Soll Rhenium im Filtrat der Bleifällung gravimetrisch bestimmt werden, so ist zu beachten, daß Salicylsäure mit Nitron eine schwerlösliche Verbindung bildet, so daß in diesem Falle eine Abtrennung des Rheniums aus dem angesäuerten und von ausgefallener Salicylsäure befreiten Filtrate durch Druckfällung mit H_2S eingeschaltet werden muß.

f) Abscheidung des Bleis als PbO_2 .

Die Überführung des Bleis in PbO_2 kann entweder mittels Ammoniumpersulfat⁴² oder durch H_2O_2 in alkalischer Lösung erfolgen. Die quantitative Überführung in die höherwertige Verbindung gelingt jedoch nur schwierig, was besonders bei der Verwendung von H_2O_2 der Fall ist. Die Folge davon ist, daß immer etwas Blei im Filtrate gefunden wird, wenn nach⁴² oder entsprechend der Fußnote* auf S. 256 verfahren wird. Bei der Verwendung von Ammoniumpersulfat lagen die nach der Überführung des abfiltrierten Bleidioxys in PbSO_4 erhaltenen Werte durchweg um einige Zehntel bis zu $\frac{1}{2}$ mg zu niedrig, wenn mit Pb-Mengen von etwa 100 mg gearbeitet wurde. Hingegen sind die für Rhenium im Filtrat gefundenen Werte einwandfrei. An Stelle von 50 μg Re wurden in 5 Versuchen zwischen 49 μg und 52 μg Re wiedergefunden.

g) Fällung des Rheniums als Sulfid aus 5—6 n Salzsäure.

Blei wird aus Lösungen, die stärker als 3 n salzsauer sind durch H_2S nicht mehr als Sulfid gefällt⁴³, was bereits zu seiner Abtrennung von Quecksilber⁴⁴ bzw. Arsen⁴³ ausgenutzt ist. Hingegen wird Rhenium noch quantitativ aus 6 n salzsauren Lösungen gefällt, einerlei, ob es sich um größere Mengen handelt oder um einige μg , die mit Hilfe von As_2S_3 als Spurenfänger zur Abscheidung gebracht werden⁶.

Arbeitsvorschrift: Die 5—6 n salzsaure Lösung, die Rhenium als Re (VII) und in 100 ml nicht mehr als 0,1 g Blei als Chlorid enthalten soll, wird auf etwa 90° C erhitzt. Dann wird bis zum Abkühlen auf Zimmertemperatur H_2S eingeleitet und anschließend das Fällungsgefäß etwa 3 Std lang verschlossen stehen gelassen. Man leitet noch einmal 10 min lang H_2S ein und filtriert dann das ausgefallene Re_2S_7 in ein Asbestpolster ab. Gewaschen wird mit kalter 5—6 n Salzsäure, die mit H_2S gesättigt ist. Das Rheniumsulfid wird in Natronlauge und H_2O_2 gelöst und wie üblich verarbeitet. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 versetzt, eingedampft und das Blei nach Abrauchen mit H_2SO_4 als Sulfat bestimmt.

An Stelle von 24,7 mg (24,7 mg) Pb und 50 μg (5,0 mg) Re wurden 24,3 mg (24,7 mg) Pb und 49,0 μg (4,96 mg) Re gefunden.

h) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Bleis.

Eine Fällung des Rheniums bei Anwesenheit von Blei mit Nitron ist nur dann möglich, wenn außer den sonst störenden Anionen auch Halogen-Ionen völlig abwesend sind. Während das Pb-Ion als solches mit Nitron nicht reagiert⁴⁵, bildet es bei Anwesenheit von Halogeniden einen mäßig schwerlöslichen Niederschlag, wodurch Überwerte für Rhenium bedingt werden.

Tetraphenylarsoniumchlorid bildet mit den Chlorokomplexen des Bleis ebenfalls schwer lösliche Verbindungen.

Die Trennung Blei-Rhenium durch Fällung wird man bei Bleimengen bis zu 500 mg anwenden; während bei größeren Mengen (1 bis mehrere g) das Destillationsverfahren vorzuziehen ist.

Die Chromatfällung ist am ersten zu empfehlen. Die Anwendbarkeit der Methode bei Anwesenheit von Sulfaten, deren Bildung sich beim Auflösen eines Niederschlags der gemischten Sulfide von Rhenium und Blei kaum ganz vermeiden läßt, ist ein besonderer Vorteil.

8-Oxychinolin wird man zur Abtrennung von Blei wohl nur heranziehen, wenn noch andere hierdurch bei dem gleichen p_H -Wert quantitativ fällbare Elemente, wie Bi, Cu, Cd⁵⁶ vorhanden sind.

Die Fällung des Bleis als Oxyrhodanid erlaubt eine schnelle und bequeme Blei-Rheniumtrennung. Die Genauigkeit der Bleiwerte ist für die meisten Zwecke voll ausreichend. Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat gibt etwas zu hohe Werte.

Die Anwendung von Thionalid bleibt wegen der Kostspieligkeit des Reagenses von vornherein auf die Abtrennung und Bestimmung kleiner Bleimengen beschränkt. Die besondere Bedeutung der Thionalidfällung liegt in der Möglichkeit, gleichzeitig fast alle Elemente der H_2S -Gruppe von Re zu trennen.

Für den Fall, daß es auf eine Abtrennung der Hauptmenge Blei ankommt, die nicht bestimmt werden soll, wird man stets das bequeme Verfahren der Fällung mit NaOH und H_2O_2 anwenden.

4. Die Trennung des Rheniums von Wismut.

a) Fällung des Wismuts als Hydroxyd.

Die Fällung des Wismuts mit NH_3 führt stets zu einem Niederschlag, der hartnäckig Rhenium einschließt.

Wird jedoch die Fällung in der Siedehitze mit NaOH vorgenommen und der Niederschlag sorgfältig mit heißem schwach NaOH-haltigem Wasser gewaschen, so ist eine ausreichende Trennung möglich. Zur Bestimmung des Wismuts wird das Hydroxyd in HNO_3 gelöst und als Phosphat bestimmt⁶¹.

Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat der Wismuthydroxydfällung ist sofort möglich, für die gravimetrische als Nitronperrhenat ist eine Druckfällung einzuschalten, einerlei ob die Ausgangslösung nitrat- oder chloridhaltig war, da im letzten Fall die Cl^- -Konzentration nach dem Einengen des Filtrates gewöhnlich so hoch ist, daß mit Nitron ein Gel gebildet wird.

War die Ausgangslösung salzsauer, so kann die Fällung des Rheniums im entsprechend eingeeengten Filtrat nach Ansäuern mit HCl unmittelbar als Tetraphenylarsoniumperrhenat erfolgen.

Tabelle 7. *Trennung Wismut-Rhenium. Fällung von Bi als Hydroxyd.*

Angewandt		Gefunden	
Bi	Re	Bi	Re
72,0 mg	50 μg	72,1 mg	50,5 μg *
72,0 „	50 „	72,0 „	51,0 „ *
144,0 „	50 „	144,2 „	49,0 „ *
144,0 „	50 „	144,1 „	51,5 „ **
108,0 „	50 „	—	50,0 „ **
72,0 „	5,0 mg	72,1 „	5,03 mg *
72,0 „	5,0 „	71,8 „	4,99 „ *
144,0 „	5,0 „	—	4,96 „ **
98,1 „	5,0 „	98,0 „	5,03 „ **

* Aus salzsaurer Lösung durch NaOH gefällt.

** Aus salpetersaurer Lösung durch NaOH gefällt.

b) Fällung des Wismuts als Phosphat.

Die Fällung des Wismuts als Phosphat ermöglicht gleichzeitig seine Abtrennung vom Rhenium.

Arbeitsvorschrift: Die verdünnte salpetersaure Lösung wird in der Siedehitze unter Umrühren tropfenweise mit 25%iger Phosphorsäure (5 ml je 0,5 g Bi) versetzt. Nach dem Zusammenballen wird der Niederschlag noch heiß in einen Filtertiegel abgesaugt, mit 3%iger heißer Ammoniumnitratlösung gewaschen und zu BiPO_4 verglüht. Das Filtrat wird vor der colorimetrischen Rheniumbestimmung zur Neutralisation der freien HNO_3 mit NaOH gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht ¹⁰ [1].

Tabelle 8. *Trennung Wismut-Rhenium. Phosphatfällung von Bi.*

Angewandt		Gefunden	
Bi	Re	Bi	Re
50,3 mg	50 μg	50,3 mg	50,0 μg
50,3 „	50 „	50,2 „	53,0 „
50,3 „	50 „	50,5 „	51,0 „
50,3 „	50 „	50,3 „	47,5 „

[1] Besondere Versuche zeigten, daß Rheniumbestimmung durch Gegenwart von 0,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ je 25 ml nicht beeinträchtigt wird. Versuche mit größeren Mengen wurden nicht angestellt.

c) *Fällung des Wismuts als BiOCl*⁴⁶.

Die Abscheidung des Wismuts als BiOCl ermöglicht eine einfache und quantitative Wismut-Rheniumtrennung sowohl aus salzsaurer wie auch aus salpetersaurer Lösung.

Arbeitsvorschrift: Die saure Lösung wird vorsichtig solange mit NH_3 versetzt, bis der an der Eintropfstelle sich bildende Niederschlag gerade noch wieder gelöst wird. Ein Überschuß an NH_3 wird vorsichtig mit Salzsäure weggenommen. Dann verdünnt man mit viel heißem Wasser (bei ursprünglich salpetersauren Lösungen mit viel heißer 2%iger NH_4Cl -Lösung) und filtriert das ausgeschiedene BiOCl noch heiß in einen Filtertiegel ab, nachdem man den Niederschlag auf dem Wasserbad sich hat absetzen lassen. Man wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 100—105° C. Das Filtrat wird, um Rheniumverluste beim Einengen zu vermeiden, mit NaOH neutralisiert; danach wird auf ein geeignetes Volumen eingeeengt. Im Filtrat ist die colorimetrische Bestimmung des Rheniums ohne weiteres möglich, während zur gravimetrischen Bestimmung im allgemeinen eine Fällung des Rheniums mit H_2S wegen der gewöhnlich vorhandenen großen Neutralsalzmenge nicht zu umgehen ist.

Tabelle 9. *Trennung Wismut-Rhenium. Fällung von BiOCl.*

Angewandt		Gefunden	
Bi	Re	Bi	Re
20,8 mg	50 μg	20,8 mg	49,0 μg
20,8 „	50 „	20,9 „	51,0 „
103,8 „	50 „	104,0 „	43,0 „ *
103,8 „	50 „	103,6 „	40,5 „ *
103,8 „	70 „	104,1 „	72,5 „
103,8 „	70 „	103,5 „	68,0 „
98,3 „	5,0 mg	98,1 „	4,93 mg
98,3 „	5,0 „	98,3 „	4,93 „

* Bei diesen Versuchen war vor dem Einengen der Flüssigkeit die im Filtrat vorhandene freie Säure nicht neutralisiert worden.

d) *Fällung des Wismuts mit 8-Oxychinolin*⁴⁷.

Die Fällung des Wismuts erfolgt bei 60—70° C aus tartrathaltiger, mit Ammoniumacetat gepufferter Lösung durch Zugabe einer alkoholischen Oxinlösung. Die Weiterverarbeitung des Niederschlages und des Filtrates erfolgt wie beim Blei beschrieben. Soll die Bestimmung des Rheniums im Filtrat von der Wismutfällung gravimetrisch vorgenommen werden, so tritt, wenn die zugesetzte Weinsäuremenge nicht übermäßig groß ist, keine Störung auf, da weder die Nitronfällung noch die Fällung als Tetraphenylarsoniumperhenat durch Weinsäure bis zu einer Konzentration von 1,0 m gestört wird.

Das Oxychinolinverfahren ist zur Abtrennung des Wismuts nicht anwendbar, wenn die Ausgangslösung Cl' enthält.

Tabelle 10. *Trennung Wismut-Rhenium. 8-Oxychinolinfallung von Bi.*

Angewandt		Gefunden	
Bi	Re	Bi	Re
50,0 mg	50 μ g	48,8 mg	50,0 μ g
50,0 „	50 „	50,2 „	48,5 „
50,0 „	50 „	48,9 „	50,0 „
50,0 „	50 „	49,5 „	49,0 „
100,0 „	50 „	—	48,5 „
42,0 „	5,0 mg	—	4,93 mg
84,0 „	5,0 „	83,7 „	4,96 „
126,0 „	5,0 „	—	4,96 „

e) *Fällung des Wismuts als Metall*⁴⁸.

Arbeitsvorschrift: Die salpetersaure Lösung, die in 50 ml etwa 100 mg Wismut und Re (VII) enthält, wird mit 2 ml 40%iger Formaldehydlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann wird solange 10%ige Natronlauge zugegeben, bis Phenolphthalein nach rot umschlägt. Bis zur Klärung der Flüssigkeit bleibt das Fällungsgefäß auf siedendem Wasserbad stehen. Dann werden erneut 2 ml Formaldehydlösung und 1 ml Natronlauge zugegeben. Man kocht kurz auf und filtriert die überstehende Lösung durch einen Filtertiegel vom Niederschlag ab, zerdrückt den Metallschwamm im Fällungsgefäß mit einem Glasstab, wäscht unter Dekantieren mit heißem Wasser und überführt schließlich den Niederschlag in den Filtertiegel.

Die Anwesenheit der hier in Frage kommenden Formaldehydmengen stört die colorimetrische Bestimmung des Rheniums ebensowenig, wie die bei zu lange andauerndem Erhitzen oft auftretende Gelbfärbung der überstehenden Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit etwas H_2O_2 fast restlos zu beseitigen ist. Auch ein beim Ansäuern des so behandelten Filtrates etwa noch verbleibender gelblicher Schimmer stört nicht, da er nicht in den Äther übergeht. Eine gravimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat dieser Fällung stößt dagegen auf beträchtliche Schwierigkeiten. Werden nämlich saure Lösungen von Formaldehyd mit H_2S behandelt, so wird zwar bei Zimmertemperatur keine Einwirkung der beiden Reaktionspartner aufeinander beobachtet, erhitzt man jedoch unter Druck, so fällt ein weißer Niederschlag, der durch NaOH und H_2O_2 nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Nach dem Öffnen des Druckfällungsgefäßes ist der Geruch nach H_2S verschwunden.

Tabelle 11. *Trennung Wismut-Rhenium. Reduktion von Bi zum Metall.*

Angewandt		Gefunden	
Bi	Re	Bi	Re
103,8 mg	50 μ g	104,6 mg	49,0 μ g
103,8 „	50 „	104,3 „	48,0 „
103,8 „	50 „	104,0 „	53,0 „
103,8 „	50 „	104,0 „	51,5 „
103,8 „	50 „	104,7 „	50,0 „

f) *Fällung des Rheniums als Sulfid aus 5—6 n Salzsäure.*

Wismut wird aus Lösungen, die stärker als 5 n salzsauer sind, bei Zimmertemperatur durch H_2S nicht mehr als Sulfid gefällt⁴³ im Gegen-

satz zu Rhenium, das noch aus 6 n Salzsäure quantitativ zur Abscheidung gelangt.

Die Arbeitsvorschrift für die Trennung beider Elemente entspricht derjenigen, wie sie für die analoge Trennung Pb-Re (3 g) angegeben ist. Doch soll die HCl-Konzentration möglichst dicht an 6 n liegen, da Wismutsulfid im Vergleich zum Bleisulfid aus stärker sauren Lösungen fällt. Die Bestimmung des Wismuts im Filtrat erfolgt nach Verkochen des Schwefelwasserstoffs und Abdampfen der Masse der Salzsäure am besten als BiOCl .

An Stelle von 103,8 mg (103,8 mg) Bi und 50 μg (5,0 mg) Re wurden 103,6 mg (—) Bi und 51,5 μg (4,93 mg) Re gefunden.

g) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Wismuts.

Die Fällung des Rheniums mit Nitron aus Wismut enthaltenden Lösungen ist nicht möglich, da zur Verhinderung der Hydrolyse des Wismuts soviel HCl enthalten sein muß, daß bei Zusatz von Nitron regelmäßig Gelbildung auftritt. Ebenso wenig gelangt man mit Tetraphenylarsoniumchlorid zum Ziel, da dies mit Wismut bei Anwesenheit von Chloriden eine schwerlösliche Verbindung bildet.

Die besten Methoden zur Trennung Bi-Re in wäßriger Lösung sind: die Fällung des Wismuts als BiOCl und die Fällung als BiPO_4 . Die erste hat den Nachteil, daß zur weiteren Verarbeitung des Filtrates erhebliche Flüssigkeitsmengen eingedampft werden müssen, hingegen ist die zweite nur in halogenidfreien Lösungen anwendbar. Die Abtrennung des Wismuts durch NaOH als Hydroxyd ist an sich recht brauchbar, doch wird man sie, wegen der Notwendigkeit, den Niederschlag umfällen zu müssen, ebenso wie die Fällung des Wismuts mit 8-Oxychinolin nur zu Gruppentrennungen verwenden. Die Abscheidung des Wismuts als Metall dürfte für die praktische Analyse kaum Bedeutung besitzen.

Zur Abtrennung von Rheniumspuren von großen Wismutmengen empfiehlt sich auf alle Fälle die Heranziehung von Destillationsverfahren.

5. Die Trennung des Rheniums von Kupfer.

a) Fällung des Kupfers durch Alkali und H_2O_2 ⁴⁹.

Das bequemste Verfahren zur Trennung des Kupfers von Rhenium ist die Fällung mit NaOH und H_2O_2 , wobei das Kupfer zur Abscheidung gelangt, ohne daß Rhenium im Niederschlag eingeschlossen wird.

Arbeitsvorschrift: Die das Rhenium als Re (VII) enthaltende Probelösung wird anteilsweise in siedende überschüssige Natronlauge eingetragen, wobei stark gerührt wird. Man setzt einige Tropfen H_2O_2 zu, erwärmt noch etwa 10 min auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht mit heißem, schwach natronalkalischem Wasser aus. Der Niederschlag wird in HNO_3 gelöst und das Kupfer durch Elektrolyse

bestimmt. Im Filtrat kann das Rhenium nach Ansäuern colorimetrisch oder gravimetrisch sowohl als Nitron- wie auch als Tetraphenylarsoniumperhenat bestimmt werden.

b) Trennung durch Elektrolyse.

Bei der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus schwefelsauren Lösungen wird Rhenium zum größten Teil zusammen mit dem Kupfer abgeschieden*. Von 100 μg Re blieben jedoch stets 6–10 μg Re gelöst, eine Menge, die sich auch durch erneute Abscheidung von 100 mg Cu nicht wesentlich änderte**. Eine Trennung des Rheniums von Kupfer wird jedoch durch elektrolytische Fällung des Kupfers aus ammoniakalischer NaHSO_3 -haltiger Lösung erreicht, wie sie für die Trennung Cu-Mo empfohlen ist⁵³.

Arbeitsvorschrift: Der Elektrolyt soll in 100 ml 10 ml 25%iges NH_3 und 1 g NaHSO_3 enthalten. Rhenium muß als Re(VII) vorliegen. Unter Verwendung einer WINKLERSchen Pt-Drahtnetzelektrode und einer Pt-Spirale wird bei Zimmertemperatur mit 0,9–1,0 V und 0,2–0,4 Amp bei bewegtem Elektrolyten elektrolysiert.

Das abgeschiedene Kupfer ist praktisch rheniumfrei, doch können Spuren mit zur Abscheidung gelangt sein.

So hatten sich von 5,0 mg Rhenium 2–3 μg mit 100 mg Cu abgeschieden.

c) Fällung des Kupfers als CuSCN ⁵⁴.

Die Bestimmung des Kupfers als CuSCN mit unmittelbar anschließender colorimetrischer Bestimmung des Rheniums im Filtrat machte Schwierigkeiten. Versucht man nämlich die colorimetrische Bestimmung des Rheniums direkt in dem SO_2 -haltigen Filtrat durchzuführen, so fällt beim Zusatz von SnCl_2 SnS aus⁵⁵. Die völlige Abtrennung des teilweise kolloiden Zinnsulfides ist ohne Rheniumverluste praktisch unmöglich. Diese Abtrennung ist aber nötig, da sonst beim Ausschütteln mit Äther keine scharfe Trennung zwischen Äther und wäßriger Phase zu erreichen ist. Man muß deshalb das Filtrat von der CuSCN -Fällung durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad von SO_2 befreien. Der Versuch, SO_2 durch Oxydation mit H_2O_2 zu beseitigen, führt infolge der Anwesenheit von $(\text{SCN})'$ zu gelblich-bräunlichen Produkten, die die anschließende colorimetrische Rheniumbestimmung praktisch unmöglich machen. Auch der Versuch, SO_2 durch Br_2 zu oxydieren, führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Da überdies für eine gravimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat der CuSCN -Fällung nach dem Vertreiben von SO_2 noch eine H_2S -Druckfällung des Rheniums zur Abtrennung von $(\text{SCN})'$ eingeschaltet werden muß, wird man anderen Verfahren zur Abtrennung des Kupfers den Vorzug geben.

d) Fällung des Kupfers durch organische Reagenzien.

Zur Fällung des Kupfers sind eine große Anzahl organischer Reagenzien angegeben worden, von denen einige auch für die Abtrennung des Kupfers

* Arbeitsbedingungen: WINKLERSches Pt-Drahtnetz und Pt-Spirale; 2,0–6,0 V; 0,2–0,4 Amp; Zimmertemperatur bis 80° C; ruhender Elektrolyt enthaltend in 100 ml 4 ml konz. H_2SO_4 .

** H. HÖLEMANN⁵⁰, G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES⁵¹, O. u. F. TOMICEK⁵² gelang ebenfalls nicht die quantitative elektrolytische Abscheidung des Re.

von Rhenium herangezogen werden können. Die Eignung des 8-Oxy-chinolins⁵⁶, des Thionalids³⁹, des Kupferrons⁶² sowie des Pyridinrhodanid-complexes⁵⁷ zur Abtrennung der durch sie fällbaren Begleitelemente des Rheniums wurde für andere Elemente der H_2S -Gruppe nachgewiesen. Ihre Anwendbarkeit auch zur Abtrennung des Kupfers von Rhenium steht außer Zweifel.

e) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Kupfers.

Die Fällung des Rheniums aus kupferhaltigen Lösungen ist sowohl unter Verwendung von Nitron* als auch unter Verwendung von Tetraphenylarsoniumchlorid möglich, doch wird die Bestimmung des Kupfers im Filtrat der Rheniumfällung durch die Anwesenheit der organischen Masse erschwert.

Für die Trennung Cu-Re am besten geeignet ist die Fällung des Kupfers mit Natronlauge. In vielen Fällen kann auch die Anwendung organischer Fällungsmittel recht zweckmäßig sein. Weniger empfehlenswert ist die Elektrolyse aus ammoniakalischer $NaHSO_3$ -haltiger Lösung, wegen der Notwendigkeit, vor der anschließenden Bestimmung des Rheniums das SO_2 beseitigen zu müssen. Zur Abtrennung von Rheniumspuren aus größeren Kupfermengen wird man Destillationsverfahren heranziehen.

6. Die Trennung des Rheniums von Cadmium.

a) Fällung des Cadmiums mit NaOH.

Die Fällung wird in der bei Kupfer angegebenen Weise durchgeführt. Das Verfahren ist für alle Mengenverhältnisse geeignet. Bei Verwendung von 1,0 g Cd und 5,0 mg Re ließ sich in dem Cadmiumniederschlag Rhenium nicht nachweisen (Nachweisgrenze 0,2 μg Re).

b) Fällung des Cadmiums als Cadmiumammoniumphosphat⁵⁸.

Arbeitsvorschrift: Die neutrale, das Cadmium als Chlorid, das Rhenium als Re (VII) enthaltende Lösung wird je 100 ml mit 10 g NH_4Cl versetzt und dann wird in der Hitze eine wäßrige Lösung von $Na-NH_4$ -Phosphat zugegeben. Man erhitzt weiter, bis der Niederschlag krystallin geworden ist und saugt nach einigen Stunden durch einen Filtertiegel ab. Gewaschen wird mit schwach ammoniakhaltigem Wasser.

Während die vorhandene Phosphatmenge keine Störung der colorimetrischen Rheniumbestimmung im Filtrat bedingt, werden, besonders wenn das zur Fällung des Cadmiums verwendete Volumen zu groß gewählt wurde, infolge der beträchtlichen NH_4Cl -Menge leicht zu niedrige Werte gefunden³⁰. Bei zweckmäßigem Arbeiten ist dieser Einfluß unerheblich.

* HECK, HUNT und MELLON⁴⁵ konnten in veraschten, aus stark kupferhaltigen Lösungen gefällten Nitronnitratniederschlägen Kupfer spektroskopisch nur in Spuren nachweisen.

Tabelle 12. *Trennung Cadmium-Rhenium. Fällung als Cadmiumammoniumphosphat.*

Angewandt		Gefunden	
Cd	Re	Cd	Re
99,8 mg	50 μ g	99,5 mg	49,0 μ g
99,8 „	50 „	99,8 „	47,5 „
99,8 „	50 „	99,6 „	50,0 „
99,8 „	50 „	99,6 „	48,5 „
49,9 „	50 „	49,7 „	50,0 „
49,9 „	5,0 mg	49,8 „	4,96 mg
149,7 „	5,0 „	149,4 „	4,99 „

Für die gravimetrische Bestimmung des Rheniums im Filtrat mittels Nitron ist eine Abtrennung der großen Chloridmengen durch Druckfällung des Rheniums mit H_2S erforderlich, hierbei ist der Säurezusatz wegen der puffernden erheblichen NH_4Cl -Mengen nicht zu gering zu bemessen. Will man Rhenium als Tetraphenylarsoniumperhenat bestimmen, so kann die Fällung direkt in dem auf ein passendes Volumen eingengten Filtrat erfolgen.

c) Fällung des Cadmiums als Cadmium-Pyridin-Rhodanid⁵⁹.

Arbeitsvorschrift: Die annähernd neutrale, das Cadmium als Chlorid, das Rhenium als Re (VII) enthaltende Lösung, die je 100 ml etwa 100 mg Cd enthält, wird mit 1 g festem NH_4SCN versetzt und dann wird in der Siedehitze 1 ml Pyridin zugegeben. Nach völligem Erkalten wird durch einen Filtrtiegel abgesaugt und nach der von SPACU⁵⁹ angegebenen Weise gewaschen. Der zum Trocknen des Niederschlages verwendete, schwach pyridinhaltige Äther wird nicht zum Filtrat gegeben, da er kein Rhenium enthält und vor der anschließenden Bestimmung des Rheniums abgetrennt werden müßte. Bei der im Filtrat durchgeführten colorimetrischen Bestimmung des Rheniums wird ein weiterer Zusatz von KSCN unterlassen.

Für die gravimetrische Bestimmung des Rheniums ist dessen Abtrennung von den Rhodan-Ionen durch H_2S -Fällung notwendig, gleich ob die Fällung mit Nitron oder mit Tetraphenylarsoniumchlorid erfolgen soll.

Tabelle 13. *Trennung Cadmium-Rhenium. Fällung von Cd als Pyridin-Rhodanid.*

Angewandt		Gefunden	
Cd	Re	Cd	Re
99,8 mg	50 μ g	99,8 mg	52,5 μ g
99,8 „	50 „	99,7 „	50,5 „
99,8 „	50 „	99,7 „	53,0 „
99,8 „	50 „	99,8 „	52,0 „
149,7 „	50 „	148,8 „	52,5 „
99,8 „	5,0 mg	99,6 „	4,93 mg
149,7 „	5,0 „	149,9 „	4,96 „
149,7 „	5,0 „	149,5 „	5,03 „

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums in den Filtraten der Fällung werden infolge der hohen (SCN)'-Konzentration durchweg zu hohe Rheniumwerte gefunden. Doch sind die Fehler nicht so groß, daß sie als ein wesentlicher Nachteil der Methode angesehen werden könnten.

d) Fällung des Cadmiums mit 8-Oxychinolin⁶⁰.

Die Durchführung der Trennung sowie der anschließenden Rheniumbestimmung gestaltet sich genau so, wie sie bei der Trennung des Molybdäns von Rhenium nach diesem Verfahren beschrieben wurde^{35, 37}. Die für Rhenium in den Filtraten gefundenen Werte liegen innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen des colorimetrischen oder gravimetrischen Verfahrens.

e) Fällung des Rheniums als Sulfid aus 5—6 n Salzsäure.

Wenn auch die Fällung des Cadmiums als Sulfid durch Einleiten von H_2S stark von den Fällungsbedingungen abhängt, so wird doch durch eine HCl-Konzentration von 6 n eine Ausfällung von CdS bei Zimmertemperatur auf alle Fälle verhindert. Bei Cadmiumkonzentrationen wie sie beim analytischen Arbeiten gewöhnlich in Frage kommen, ist auch aus 4,5—5 n Salzsäure keine Ausfällung von CdS durch H_2S möglich⁴³. Da Rhenium aus 6 n Salzsäure durch H_2S quantitativ gefällt wird, ist das Trennungsprinzip damit gegeben.

Für die Trennung beider Elemente durch H_2S verfährt man, wie es für die Trennung Pb-Re (3 g) angegeben ist. Die Cadmiummenge kann bis zu 2 g je 100 ml betragen. Die Bestimmung des Cadmiums im Filtrat erfolgt nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs und der Hauptmasse der Salzsäure nach beliebigen Verfahren, am schnellsten als Cadmium-Pyridin-Rhodanid.

Ein induzierender Einfluß des ausgefallenen Rheniumsulfids Re_2S_7 auf die Fällung von CdS wie er z. B. von HgS bekannt ist, wurde nicht beobachtet.

An Stelle von 79,3 mg (106,5 mg) Cd und 5,0 mg (5,0 mg) Re wurden 79,6 mg (106,9 mg) Cd und 4,96 mg (4,96 mg) Re gefunden.

f) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Cadmiums.

Für den Fall einer colorimetrischen Bestimmung des Rheniums kann man sich eine Ausfällung des Cadmiums ganz sparen, wenn Cd nicht bestimmt werden soll, da die Anwesenheit von Cadmium die Farbreaktion des Rheniums nicht beeinträchtigt. Ebenso ist die gravimetrische Bestimmung des Rheniums sowohl als Nitron- wie auch als Tetraphenylarsoniumperrhenat bei Anwesenheit von Cadmium möglich, wenn nicht die Cl'-Konzentration in der Lösung zu hoch ist. Es tritt dann bei der

Nitronfällung Gelbildung ein, während bei der Tetraphenylarsoniumfällung zu hohe Werte anfallen, infolge teilweiser Bildung von Chlorokomplexen des Cadmiums, die mit der Tetraphenylarsoniumbase schwer lösliche Verbindungen bilden.

Die Fällung mit NaOH wird man nur als Gruppenfällung für Cd gemeinsam mit anderen durch NaOH fällbaren Elementen anwenden. Für die anschließende colorimetrische Bestimmung des Rheniums ermöglicht die Fällung des Cadmiums als Cadmium-Pyridin-Rhodanid das schnellste Arbeiten. Soll Rhenium gravimetrisch im Filtrat der Cadmiumfällung bestimmt werden, so ist die Fällung als Cadmium-Ammoniumphosphat oder die mit β -Oxychinolin vorzuziehen, während die Fällung des Rheniums als Sulfid aus stark salzsaurer Lösung besonders zur Abtrennung des Rheniums von größeren Mengen Cadmium geeignet ist. Zur Abtrennung von Rheniumspuren wird man bei Vorliegen größerer Cadmiummengen zur Destillation greifen.

Zusammenfassung.

Verschiedene Möglichkeiten zur Trennung des Rheniums von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe wurden kritisch überprüft und dabei gefunden, daß folgende Verfahren sich als brauchbar erweisen:

1. Trennung von Ag/Re ist möglich durch Abscheidung des Silbers als AgCl oder als Metall durch Reduktion in alkalischer Lösung.

2. Von Hg ist Re durch Abscheidung des Quecksilbers durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung abtrennbar.

3. Die Pb/Re Trennung gelingt durch Fällung des Bleis als Chromat, Oxyrhodanid oder PbO_2 .

4. Die Bi/Re Trennung ist durch Fällung des Wismuts, als Oxychlorid, Phosphat oder Metall durchführbar.

5. Am besten geeignet zur Cu-Abscheidung ist die bereits früher beschriebene Methode mit NaOH, daneben kommen in Betracht Elektrolyse des Kupfers und Fällung durch organische Reagenzien.

Allgemein anwendbar ist die Fällung des Rheniums mit H_2S aus 5—6 n Salzsäure; für die Trennung von Pb, Cd und Bi die Oxychinolin-Fällung und schließlich die Thionamid-Fällung.

Die Bestimmung des Rheniums kann unmittelbar im Filtrat durch gravimetrische oder colorimetrische Methoden erfolgen; dabei muß jedoch oft eine Abscheidung mit H_2S vorangehen.

Literatur.

- ¹GEILMANN, W., u. F. WEIBKE: Z. anorg. Chem. **199**, 120 (1931); vgl. diese Z. **96**, 450 (1934). — ²HOFFMAN, J. I., u. G. E. F. LUNDELL: J. Res. nat. Bur. Stand. **22**, 466 (1939). — ³HURD, L. C., u. F. G. HISKEY: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 625 (1938). — ⁴GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **130**, 328 (1950). — ⁵GEIL-

MANN, W., u. F. WEIBKE: Z. anorg. Chem. **195**, 289 (1931). — ⁶ GEILMANN, W., u. G. LANGE: diese Z. **126**, 321 (1944). — ⁷ GEILMANN, W.: diese Z. **126**, 418 (1944). — ⁸ GEILMANN, W., u. G. LANGE: Z. anorg. Chem. **234**, 289 (1937). — ⁹ HÖLEMANN, H.: Z. anorg. Chem. **235**, 17 (1937). — ¹⁰ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **128**, 489 (1948). — ¹¹ WILLARD, H. H., u. G. M. SMITH: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 305 (1939). — ¹² GUTBIER, A.: Z. angew. Chem. **18**, 494 (1905); vgl. diese Z. **45**, 63 (1906). — ¹³ EASLEY u. BRAUN: J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1207 (1909). — ¹⁴ KOLTHOFF, J. M., u. KEIJZER: Pharm. Weekbl. **57**, 913 (1920). — ¹⁵ HÖNIGSCHMIDT, O., L. BIRKENBACH u. M. STEINHEIL: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1212 (1923); vgl. diese Z. **63**, 443 (1923). — ¹⁶ EBLER, E.: Z. anorg. Chem. **47**, 377 (1905); vgl. diese Z. **46**, 441 (1907). — ¹⁷ STÜWE, W.: Chem. Ztg. **38**, 320 (1914); vgl. diese Z. **54**, 421 (1915). — ¹⁸ WILLARD, H. H., u. A. W. BOLDYREFF: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 569 (1930); vgl. diese Z. **83**, 208 (1931). — ¹⁹ LAING jr: Thesis University of Wisconsin 1932. — ²⁰ HURD, L. C.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 11 (1936); vgl. diese Z. **109**, 52—53 (1937). — ²¹ KAO, C. H., u. T. L. CHANG: J. Chines Chem. Soc. **2**, 6 (1934); vgl. diese Z. **109**, 52 (1937). — ²² NOYES, A. A. u. W. C. BRAY: A System of qualitative Analysis for the rare Elements, New York 1927. — ²³ TURKIEWICZ: Roczniki Chem. (poln.) **12**, 590 (1932). — ²⁴ HEYNE, G., u. K. MOERS: Z. anorg. Chem. **196**, 147 (1931); vgl. diese Z. **90**, 220 ff. (1932). — ²⁵ NODDACK, J. u. W.: Z. anorg. Chem. **181**, 18 (1929). — ²⁶ NODDACK, J. u. W.: Z. angew. Chem. **44**, 220 (1931). — ²⁷ KARAOGLANOV, Z., u. B. SAGORTSCHEW: diese Z. **81**, 282 (1931). — ²⁸ BUCHERER, H. Th., u. F. W. MEIER: diese Z. **83**, 354 (1931). — ²⁹ HILLEBRAND u. LUNDELL: Applied inorganic Analysis, S. 184. New York. — ³⁰ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **128**, 499 (1948). — ³¹ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **130**, 228 (1950). — ³² GEILMANN, W., u. F. WEIBKE: Z. anorg. Chem. **195**, 304 (1931). — ³³ MAJDEL, J.: diese Z. **83**, 36 (1931). — ³⁴ MARSSON, V., u. L. W. HAASE: Chem. Ztg. **52**, 993 (1928); vgl. diese Z. **78**, 114 (1929). — ³⁵ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **128**, 502 (1948). — ³⁶ MOELLER, T.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 346 (1943). — ³⁷ GEILMANN, W., u. F. WEIBKE: Z. anorg. Chem. **199**, 347 (1931). — ³⁸ SPACU, G., u. J. DICK: diese Z. **72**, 289 (1927). — ³⁹ BERG, R.: „Thionalid“, Schering-Kahlbaum A.G., S. 5, 10. — ⁴⁰ BERG, R.: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 403 (1935). — Angew. Chem. **48**, 430, 597 (1935). — Mikrochemie 1936 (MOLISCH-Festschrift). — Vgl. diese Z. **115**, 204 (1938/39). — ⁴¹ MARGOLESCU, J. G., u. F. DOBRESCU: diese Z. **128**, 203 (1948). — ⁴² DITTRICH, M., u. REISE: Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1829 (1903). — ⁴³ BRENNECKE, E.: Schwefelwasserstoff als Reagens in quantitativen Analysen, S. 55, 16, 76, 43. (Bd. 41 der Sammlung „Die chem. Analyse“, Stuttgart 1939). — ⁴⁴ MANCHOT, W., G. GRASSL u. A. SCHNEEBERGER: diese Z. **67**, 177 (1927). — ⁴⁵ HECK, J. H., H. HUNT u. M. G. MELLON: Analyst **59**, 18 (1934); vgl. diese Z. **101**, 59 (1935). — ⁴⁶ ROSE, H.: Pogg. Ann. **110**, 425 (1860). — JELLINEK, K., u. W. KÜHN: Z. phys. Chem. **105**, 338 (1923). — LUFF, G.: diese Z. **63**, 343 (1923). — ⁴⁷ BERG, R.: diese Z. **72**, 177 (1927). — ⁴⁸ VANINO, L., u. TREUBERT: Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1303 (1898). — KURTENACKER, A., u. F. WERNER: Z. anorg. Chem. **123**, 167 (1922). — Vgl. diese Z. **63**, 311 (1923). — ⁴⁹ GEILMANN, W., u. H. BODE: diese Z. **128**, 495 (1948). — ⁵⁰ HÖLEMANN, H.: Z. anorg. Chem. **202**, 277 (1931); **211**, 195 (1933). — ⁵¹ LUNDELL, G. E. F., u. H. B. KNOWLES: J. Res. nat. Bur. Stand. **18**, 635 (1937). — ⁵² TOMIČEK, O. u. F.: Trans. Amer. Electrochem. Soc. **76**, 105 (1939). — ⁵³ SCHLEICH: Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 128 (Bd. IV/V der Sammlung „Die chem. Analyse“, Stuttgart 1947). — ⁵⁴ BUSSE, E.: diese Z. **17**, 53 (1878). — VAN NAME, R. G.: Z. anorg. Chem. **31**, 92 (1902). — KOLTHOFF, I. M., u. G. H. P. V. D. MEENE: diese Z. **72**, 337 (1927). — ⁵⁵ DONATH, E.: Angew. Chem. **1890**, 215. — ⁵⁶ BERG, R.: Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin und seiner Derivate (Bd. 34

der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1938). — ⁵⁷ SPACU, G., u. J. DICK: diese Z. **71**, 185 (1927). — ⁵⁸ AUSTIN, M.: Z. anorg. Chem. **22**, 207 (1899); **32**, 366 (1902). — ⁵⁹ SPACU, G., u. Mitarbeiter: diese Z. **73**, 279 (1928); **97**, 263 (1934); **99**, 26 (1934). — ⁶⁰ BERG, R.: diese Z. **71**, 320 (1927). — STÄHLER, A.: Chem. Ztg. **31**, 615 (1907). — ⁶² BILTZ, H., u. O. HÖDTKE, Z. anorg. Chem. **66**, 426, (1910); vgl. diese Z. **50**, 35, 53 (1911).

Prof. Dr. W. GEILMANN, Mainz, Chem. Institut der Universität.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. MUSIL).

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

III. Trennung Kupfer-Arsen.

Von

E. GAGLIARDI und A. LOIDL.

(Eingegangen am 6. Januar 1951.)

Nach den früher mitgeteilten Versuchen kann Kupfer mit Thioformamid aus essigsaurer Lösung quantitativ als Kupfersulfid gefällt werden¹, während zur Fällung des 5wertigen Arsens stark salzsaure Lösung erforderlich ist². Man konnte erwarten, daß sich Kupfer und Arsen auf Grund dieses verschiedenen Verhaltens voneinander würden trennen lassen. Die im folgenden zu beschreibenden Versuche bestätigen diese Vermutung. Man verfährt folgendermaßen:

Die neutralisierte Kupfer-Arsenlösung, die alles Arsen in 5wertiger Form enthalten muß, wird mit wenigen Millilitern konzentrierter Essigsäure versetzt, bis sich etwa aufgetretenes Kupferarsenat eben löst. Nun erwärmt man auf 60° und fällt mit Thioformamidlösung in geringem Überschuß [Tüpfelprobe mit Kaliumcyanoferrat(II) negativ]. Der Niederschlag von Kupfersulfid setzt sich nach einigen Minuten ab. Er wird in ein Blaubandfilter filtriert und mit stark verdünnter Essigsäure gut ausgewaschen.

Die Bestimmung des Kupfers erfolgte abwechselnd nach den in der I. Mitteilung angegebenen Verfahren.

Das Filtrat der Kupfersulfidfällung wird auf 50° erhitzt. Man bringt das gleiche Volumen 12 n Salzsäure ebenfalls auf 50°, versetzt mit genügend Thioformamidlösung und fügt das Ganze in einem Gusse der As(V)-Lösung zu. Nunmehr wird auf 70° erwärmt und unter beständigem Umrühren — am besten mit Rührwerk — auf dieser Temperatur gehalten, bis die über dem Niederschlag befindliche Lösung klar

erscheint. Man verfährt weiter, wie bei der Einzelfällung von As(V) angegeben² und bringt schließlich als As_2S_5 zur Auswaage.

Die gleiche Art der Trennung wurde auch mit Schwefelwasserstoff versucht. Gegen Ende der Niederschlagsbildung von Kupfersulfid beginnt jedoch Arsensulfid auszufallen, wodurch sich für Arsen stets Minuswerte ergeben.

Lösungen: *Thioformamid* wurde wie früher in 10% iger wäßriger Lösung verwendet.

Arsen(III)-Lösung. As_2O_3 , p. A. wurde eingewogen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volumen gebracht. Die Oxydation zu As(V) erfolgte mit Bromwasser oder H_2O_2 .

Arsen(V)-Lösung. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurde eingewogen, gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volumen gebracht.

Kupfer-Lösung. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurde eingewogen und mit Wasser auf bekanntes Volumen gebracht.

Die Kontrolle der Titer erfolgte maß- und gewichtsanalytisch.

Tabelle 1. *Trennung Cu-As(V) mit Thioformamid.*

mg Cu				mg As			
gegeben	gefunden	Differenz		gegeben	gefunden	Differenz	
		in mg	in %			in mg	in %
62,1	62,3	+0,2	+0,32	299,6	301,3	+0,7	+0,24
69,9	70,1	+0,2	+0,19	102,4	102,1	—0,3	—0,30
77,6	77,5	—0,1	—0,13	352,8	351,7	—1,1	—0,31
98,4	98,1	—0,3	—0,31	47,9	47,8	—0,1	—0,21
129,5	129,0	—0,5	—0,40	149,8	149,1	—0,7	—0,47
160,0	160,2	+0,2	+0,13	59,9	60,2	+0,3	+0,50
162,1	161,5	—0,6	—0,31	44,1	44,3	+0,2	+0,45
207,2	206,5	—0,7	—0,34	44,9	44,7	—0,2	—0,45
259,0	259,1	+0,1	+0,04	44,9	44,8	—0,1	—0,22
259,0	258,0	—1,0	—0,40	29,9	29,7	—0,2	—0,67

Man entnimmt der Tabelle, daß das Trennungsverfahren für in weiten Grenzen wechselnde Mengenverhältnisse von Kupfer und Arsen sehr befriedigende Werte liefert.

Literatur.

¹ GAGLIARDI, E., u. A. LOIDL: diese Z. **132**, 33 (1951). — ² GAGLIARDI, E., u. A. LOIDL: diese Z. **132**, 87 (1951).

Dr. E. GAGLIARDI, Graz, Universitätsplatz 1.

Titration von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bis zur maximalen Trübung.

Von

HORST FREY.

(Eingegangen am 1. Februar 1951.)

Die volumetrische Bestimmung von Zink mit Kaliumferrocyanid ist ein altes Problem, dessen Hauptschwierigkeit für lange Zeit das Fehlen eines geeigneten Indikators war. Nach unseren Erfahrungen hat TYLER¹ den bisher besten Vorschlag gemacht, indem er die Verwendung von p-Äthoxychrysoidin mit Kaliumferricyanid und andererseits von Diphenylbenzidin angab. Wir haben mit seiner Methode einige Zeit gearbeitet und waren im wesentlichen zufrieden, wenn auch manchmal der Indikator versagt. Besonders bei Verwendung von p-Äthoxychrysoidin kam das hin und wieder vor; wir haben jedoch nicht nach der Ursache gesucht.

Im Zuge einiger Versuche mit trübungscolorimetrischen Titrationen bis zur maximalen Trübung haben wir mit Erfolg in der unten beschriebenen Weise Zink in den Glührückständen vulkanisierter Gummimischungen bestimmt. Als photoelektrisches Meßgerät dient das LANGE-Colorimeter. Es ermöglicht eine genaue Beobachtung der Vertiefung der Trübung während der Titration. Ihr Endpunkt ist dann erreicht, wenn die konstante Bewegung des Amperemeters plötzlich aufhört, sich also kein neuer Niederschlag mehr bildet.

Experimentelles. Man gibt eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung, die 10—35 mg ZnO enthält und eisensalzfrei sein muß, in eine 100 ml-Absorptionszelle, fügt 30 ml Äthylalkohol und 3 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure zu und ergänzt mit warmem destilliertem Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 100 ml. Das Gemisch soll dann etwa 40° C warm sein. Die Zelle wird in das Meßgerät eingesetzt. In die Lösung taucht ein mechanischer Glasrührer ein, der während der Titration den auftretenden Niederschlag in gleichmäßiger Verteilung hält. Nun läßt man aus einer entsprechend angeordneten Bürette die Reagenslösung in langsamer, steter Folge zutropfen (30—50 Tropfen pro Minute) und beobachtet die Bewegung des Zeigerinstrumentes. Ist die maximale Trübung erreicht, so hört die Bewegung auf und der Hahn der Bürette wird geschlossen. Bis man sich überzeugt hat, daß die maximale Trübung erreicht ist, wird natürlich übertitriert, so daß man eine empirische Korrektur einführen muß.

Es erwies sich als zweckmäßig, mit dem blaugrünen Filter BG 7 zu arbeiten. Am besten wird jede Bestimmung 3mal durchgeführt und der Durchschnittswert ermittelt.

Sofern keine zweckentsprechende Verschlußvorrichtung zur Verfügung steht, arbeitet man vorzugsweise in einem weitgehend verdunkelten Raum, um ein einwandfreies Arbeiten des Colorimeters zu gewährleisten.

Maßflüssigkeit. 0.04 m Kaliumferrocyanidlösung. Der Titer muß öfter kontrolliert werden, die Titerstellung erfolgt gegen 0,1 n Kaliumpermanganatlösung.

Arbeitsgang. Von dem nach einer Standardmethode² erhaltenen Glührückstand des zu untersuchenden Vulkanisates wird eine 70—90 mg ZnO enthaltende Menge analytisch genau eingewogen und in einem 150 ml Becherglas mit destilliertem Wasser benetzt. Nach Zugabe von 5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure wird auf dem Sandbade bis fast zur Trockne abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit warmem destilliertem Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Rückstandes wird in Lösung befindliches Eisen entweder nach der Waschmethode von TYLER¹ oder nach der von uns an anderer Stelle³ vorgeschlagenen Weise mittels Kupferron entfernt. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt.

Sodann wird die trübungscolorimetrische Titration in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt.

Einige Resultate sind in Tab. I angegeben.

Tabelle I.

Rezeptwert % ZnO	gefunden % ZnO	% Fehler
5,9	5,8	— 2
40,0	39,1	— 2
20,0	20,0	± 0
5,8	6,0	+ 3
6,3	6,0	— 5
5,9	5,7	— 3

Diskussion. Durch die Schwefelsäurebehandlung wird etwa anwesendes Calcium weitgehend abgetrennt. Magnesium stört selbst in größeren Mengen nicht. Auf Einhaltung der angegebenen Temperatur sollte man immer achten; besser arbeitet man bei höherer, als bei tieferer Temperatur. Die angegebene Alkoholmenge sollte als Minimum angesehen werden, ebenso die Säuremenge.

An die angegebene Konzentration der Reagenslösung muß man sich nicht unbedingt halten; man kann auch mit größerer Verdünnung arbeiten.

Zusammenfassung.

Zink kann in Abwesenheit von Eisen mit Kaliumferrocyanid mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters bis zur maximalen

Trübung titriert werden. Dabei ist kein Indikator notwendig; der Endpunkt ist dann erreicht, wenn das Colorimeter die maximale Trübung anzeigt. Über die Anwendung in der Kautschukanalyse wurde berichtet.

Literatur.

¹ TYLER, W. P.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **14**, 114 (1942). — ² Amer. Soc. Testing Materials, 1946 Standards, Part IIIB, Designation D 297—43 T, p. 949. — ³ FREY, H.: *Analytica Chimica Acta* **5** (im Druck).

HORST FREY, Neustadt/Odenw.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Für die Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen empfiehlt H. MALISSA¹ eine vereinfachte, nur eine positive Zahl D benutzende Schreibweise. D ist der negative Logarithmus der Verdünnungsgrenze. Beträgt diese z. B. $1 : 5 \cdot 10^5 = 10^{-5,7}$, so ist $D = 5,7$. Mit steigender Empfindlichkeit nimmt also die Zahl zu, so daß die wertvollere (empfindlichere) Reaktion auch durch eine größere Zahl gekennzeichnet ist. Man unterscheidet die „absolute“ Empfindlichkeit D_a für reine Lösungen der zu untersuchenden Substanz und die wichtigere „praktische“ Empfindlichkeit D_p in Lösungen mit störenden Begleitstoffen. D -Werte unter 3,0 kennzeichnen „wenig empfindliche“ Reaktionen, während „empfindliche“ zwischen 3,0 und 5,0 und „sehr empfindliche“ über 5,0 liegen. Ferner werden folgende Abkürzungen und Standardvolumina vorgeschlagen: [K] 0,01 ml für Krystallfällung, [Fd] 0,001 ml für Fadenreaktion, [Fl] 0,001 ml für Flammenreaktion, [Tpl] 0,03 ml für Reaktionen auf Tüpfelplatte, [Tpp] 0,03 ml für Reaktionen auf Tüpfelpapier, [M] 1,00 ml für Reaktionen im Mikroröhrchen, [E] 5,00 ml für Reaktionen im Makroröhrchen und [Sp] 0,10 ml für Reaktionen im Spitzröhrchen. In zwei Tabellen gibt der Verfasser die Empfindlichkeitswerte in der neuen Schreibweise für die in dem Werk „Réactifs pour l'Analyse qualitative minérale, Deuxième Rapport“² enthaltenen Reaktionen an.

H. FLASCHKA³ schlägt eine andere Schreibweise vor: Ist z. B. die Grenzkonzentration $= 1 : 15000$, so schreibt man nach Vorschlag des Verfassers $G = 15/3$ (3 bedeutet die Zahl Nullen, die an 15 anzuhängen sind). Entsprechend wäre für $1 : 1000000$ zu schreiben $G = 1/6$ usw.

H. ZELLNER.

Schwefelwasserstoff-Fällungen in der qualitativen Halbmikroanalyse führen J. T. STOCK und P. HEATH⁴ nach einem vereinfachten Druckverfahren aus.

Ein kleines Reagensglas, in dem sich einige Milliliter der zu untersuchenden Lösung befinden, ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Glas-

¹ Mikrochemie **35**, 266 (1950); *Analytica Chimica Acta* **4**, 1 (1950).

² Wepf & Cie, Basel 1945.

³ *Analytica Chimica Acta* **3**, 629 (1949).

⁴ *Metallurgia (Manchr.)* **42**, 44 (1950).

rohr mit verengter Öffnung (0,5—1 mm) geht, das kurz unter dem Stopfen endet. Nachdem man bei gelockertem Stopfen 10—15 Gasblasen hat austreten lassen, um sicher zu sein, daß keine Luft im Zuführungsrohr ist, setzt man den Stopfen fest auf und schwenkt, ohne die Lösung zu zerspritzen, um, wodurch sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Dann zentrifugiert man das abgenommene Reagensglas und wiederholt die Sättigung mit Schwefelwasserstoff nach Zugabe von etwas Wasser in gleicher Weise einige Male.

A. EICHLER.

Nitrosophenolphthalin, kurz Nitrosophthalin genannt, wird als neues Reagens auf Metallsuren von J. KONECNY¹ angegeben. Das nach der BAUDISCH-Reaktion aus Phenolphthalin, mit Kupfersulfat, Hydroxylaminhydrochlorid und Wasserstoffperoxyd dargestellte Reagens eignet sich, gelöst in einem organischen Lösungsmittel wie Äther, Benzol, Chloroform usw., zum Ausziehen wäßriger Metallsalzlösungen, z. B. von Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Fe (II), Fe(III), Pb, Hg(II), Pd, mit denen es intensiv gefärbte Metallkomplexe bildet. Man arbeitet in acetatgepufferter Lösung.

H. ZELLNER.

Die Brauchbarkeit von Kaliumdicyanoguanidin zum Nachweis von Schwermetall-Ionen untersuchten J. J. DRANEY, L. K. YANOWSKI und M. CEFOLA². Ein Tropfen der gesättigten wäßrigen Lösung der Verbindung wird auf einer Tüpfelplatte zu 1 Tropfen der Metallsalzlösung und 1 Tropfen 2 n Salzsäure zugefügt. Cu^{++} , Ag^+ , Hg_2^{++} , Hg^{++} , PtCl_6^{--} , Pd^{++} , und Au^{+++} -Ionen geben auf diese Weise unlösliche Verbindungen, Fe^{+++} -Ionen geben eine Rotfärbung. Diese Färbung ist bei Abwesenheit gefärbter Ionen wie Bichromat zum Nachweis von Fe ausreichend charakteristisch. Sie kann durch die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nicht extrahiert werden. Fluoride, Oxalate und Tartrate vermindern die Farbintensität so, daß der Nachweis schwierig wird. Die Fällungen mit PtCl_6^{--} (gelber kristalliner Niederschlag) und Pd^{++} (gelbe amorphe Fällung) sind zum Nachweis von Pt bzw. Pd ausreichend charakteristisch.

K. H. LICHTENBERGER.

Zum Nachweis von Anionen können nach E. BISHOP³ die Störungen dienen, welche diese Anionen auf die Reaktionen von *Morin* mit Aluminium, Gallium, Beryllium oder Zink ausüben. Die Fluoreszenzreaktionen werden durch die Anionen verhindert oder in ihrer Empfindlichkeit geschwächt. Verhindert wird z. B. die Aluminium-Morinreaktion durch Arsenit, Bromat, Citrat, Cyanoferrat (III), Fluorid, Molybdat, Oxalat, Permanganat, Phosphat, Silicofluorid, Tartrat, Tellurat und Vanadat, die Galliumreaktion durch Bromat, Cyanoferrat (III, II), Fluorid, Oxalat, Permanganat und Tellurit, die Berylliumreaktion durch Chromat, Cyanoferrat (III), Phosphat, Silicofluorid und Citrat, die Zinkreaktion durch Chromat und Cyanoferrat (III, II).

Zur Prüfung auf Anionen streicht man vier Streifen Reagenslösung (0,2%ige Lösung von Morin in 0,01 n Natronlauge) auf Filtrierpapier und bringt an das eine Ende jeden Streifens einen Tropfen der neutralen oder schwach sauren Anion-Lösung. In die Mitte je eines der Tropfen gibt man einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Lösung von Aluminium, Gallium, Beryllium bzw. Zink, desgleichen auf die Mitte des dazugehörenden Streifens Reagenslösung. An das andere Ende jeden Streifens kommt ein dritter Tropfen Metall-Lösung und in die Mitte jedes dieser Tropfen ein solcher der zu prüfenden Anion-Lösung. Nach Befeuchten der Aluminium- und Galliumstreifen mit 2 Tropfen 2 n Salzsäure prüft man im

¹ Mikrochemie **35**, 384 (1950).

² Mikrochemie (Wien) **35**, 238 (1950).

³ Analytica Chimica Acta **4**, 6 (1950).

Tages- und UV-Licht, ob die grüne Fluoreszenz schwächer geworden ist oder sich sonst verändert hat.

Für die Nachweise von Citrat, Fluorid, Oxalat, Phosphat, Tartrat, Vanadat wurden die Empfindlichkeiten bestimmt. Die größten Empfindlichkeiten erreicht man für Fluorid, Phosphat und Oxalat. A. EICHLER.

Zur Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe in der qualitativen Analyse verwenden H. HOLNESS und R. F. G. TREWICK¹ eine 1%ige Lösung von Lithiumhydroxyd, die 5% Kaliumnitrat enthält, an Stelle von Alkalipolysulfid oder Natronlauge. Hierdurch werden mannigfache Störungen, wie teilweise Auflösung von Kupfer- und Quecksilbersulfid oder kolloidales Durchlaufen von Cadmiumsulfid vermieden. Die Sulfide der Arsengruppe, einschließlich Zinn(II)-sulfid gehen leicht in Lösung. Man erhält also eine klare Trennung der Kupfer- von der Arsengruppe und beim Ansäuern des Filtrates fällt kein Schwefel aus. Auch bei Anwesenheit von Molybdän, Wolfram, Selen und Tellur ist die Trennungsart unverändert brauchbar. Der Niederschlag, mit dem die Trennung vorgenommen werden soll, wird mit 25 ml der Lithiumhydroxyd-Kaliumnitratlösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf filtriert werden kann. A. EICHLER.

Zur Abtrennung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse weist A. J. NUTTEN² erneut auf das bereits früher³ eingehend beschriebene Titanverfahren hin, das auch weniger geübte Kräfte mit Erfolg handhaben können. H. MESECH.

Über die Identifizierung von Metallen durch Brechungsindex-Bestimmung der mit organischen Reagenzien erhaltenen Fällungen berichten R. FISCHER und T. LANGHAMMER⁴. Zur Bestimmung des Brechungsindex wird die getrocknete Fällung in eine höher brechende, die Krystalle nicht lösende Immersionsflüssigkeit eingebettet und letztere in der Mikroküvette solange erhitzt, bis Krystalle und umgebende Flüssigkeit den gleichen Brechungsindex haben. Auf die Berechnung von n_D wird verzichtet, vielmehr dient die erhaltene Temperatur als Kennzahl. Arbeitsweise: Probelösung und Reagens werden in einem Röhrchen oder auf dem Objektträger im Probetropfen zusammengebracht und die erhaltene Fällung mittels Filtrierpapierstreifens kurz gewaschen und getrocknet. Vom getrockneten Niederschlag wird eine Spur in eine Mikroküvette gebracht, die passende Immersionsflüssigkeit eingefüllt und die Mikroküvette auf dem Mikroschmelzpunktapparat nach KOFLER erhitzt. Man beobachtet die BECKESche Linie und liest die Temperatur ab, wenn Krystalle und Flüssigkeit gleich brechen. Beleuchtet wird mit Natriumlicht, um undeutliche Ablesung durch Dispersion zu vermeiden. Die Immersionsflüssigkeiten müssen immer höher brechen als die zu untersuchende Fällung. Meist kommt Methylenjodid mit $n_D = 1,74$ in Betracht, das durch Destillation im Vacuum (15 mm Hg) bei 120° C gereinigt oder einfach mit einigen Körnchen Thiosulfat unter öfterem Umschütteln 1–2 Std stehengelassen wird. Nach Entfärbung wird abfiltriert und die Flüssigkeit mittels Glaspulver von bestimmtem Brechungsindex geprüft. Für die Untersuchung von Fällungen, die bereits bei Raumtemperatur einen höheren Brechungsindex zeigen als Methylenjodid, wird eine gesättigte Lösung von Schwefel in Methylenjodid als Testflüssigkeit verwendet. Die Metalle wurden in einer 10/100-igen Lösung ihrer Salze verwendet. Die Niederschläge wurden vor der Bestim-

¹ Analyst **75**, 276 (1950).

² Analytica Chimica Acta **4**, 340 (1950).

³ A. J. NUTTEN u. L. SABISTAN, Analyst **74**, 139 (1949); vgl. diese Z. **131**, 117 (1950).

⁴ Mikrochemie (Wien) **34**, 208 (1949).

mung bei 105° C getrocknet. Verwendet wurden folgende Reagenzien: Anthranilsäure, Pikrolonsäure, Salicylaldoxim, Kupferron, Dilitursäure und Oxin. Zur Untersuchung erwiesen sich als geeignet bei Anthranilsäure die Fällungen mit Zn, Co, Cd, Cu, Pb, Hg, bei Pikrolonsäure die Niederschläge mit Ca, Sr, Pb, bei Kupferron und Salicylaldoxim die Fällung mit Cu, bei Dilitursäure die Fällungen mit Pb, Cu, K, Ba, Zn, Cd, Cr, Co, Fe, bei Oxin die Niederschläge mit Al, Co, Hg. Viele andere Fällungen sind amorph, daher unbrauchbar. Die Temperaturdifferenz zwischen 2 Metallen soll zur einwandfreien Unterscheidung nicht unter 2–4° C betragen.

K. H. LICHTENBERGER.

Thioacetamid als Fällungsreagens an Stelle von Schwefelwasserstoff. Nach H. BARBER und E. GRZESKOWIAK¹ eignet sich das Reagens sehr gut zur Abscheidung der Metalle der II. und III. Gruppe im qualitativen Analysengang. Die Metallsulfide fallen quantitativ mit einem kleinen Überschuß der wäßrigen Lösung des Thioacetamids in körniger, leicht filtrierbarer Form. Die Abscheidung erfordert kürzere Zeit als die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Belästigung durch den H₂S-Geruch fällt fast fort, die Kosten für eine Fällung sind geringer als beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas.

H. FLASCHKA und H. JAKOBLJEVICH^{2, 3, 4} berichten über die Anwendbarkeit des Thioacetamids für quantitative Bestimmungen. Die Angaben von BARBER und GRZESKOWIAK über die Vorteile des Reagenses gegenüber Schwefelwasserstoff werden im wesentlichen bestätigt, insbesondere wird hervorgehoben, daß die Sulfidniederschläge sehr gut filtrierbar sind und mit Wasser gewaschen werden können, ohne kolloid zu werden.

*Antimon*² kann als rotes oder als schwarzes Sulfid gefällt werden. Im ersten Fall versetzt man die in bezug auf Salzsäure etwa normale Lösung der Probe in der Siedehitze mit 2%iger wäßriger Lösung von Thioacetamid. Der dunkelrote, Niederschlag scheidet sich in wenigen Sekunden ab; ein schwacher H₂S-Geruch ist das Zeichen für vollständige Fällung, für die ein Überschuß von 20–30% des Fällungsmittels ausreicht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und hierauf wie üblich bei 280–300° im CO₂-Strom zu konstantem Gewicht gebracht. Die Resultate liegen um bis zu 0,8% zu niedrig. Genauere Werte, aber bei etwas längerer Versuchsdauer liefert die Fällung als schwarzes Sulfid. Die Lösung der Probe soll 2–3 n salzsauer sein, man fällt in der Siedehitze, läßt auf dem Wasserbade stehen, bis der rote Niederschlag schwarz geworden ist, verdünnt etwas mit Wasser, setzt noch etwas Reagenslösung zu, wobei ein wenig rotes Sulfid ausfällt, das aber bald schwarz wird, und verfährt weiter wie oben angegeben. Die Resultate weichen um höchstens ± 0,2 mg vom Sollwert ab.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Antimons löst man den Sulfidniederschlag in Salzsäure, verkocht den Schwefelwasserstoff nach Zusatz von NH₄Cl (um Antimonverluste zu vermeiden) und titriert wie üblich mit 0,1 n Bromatlösung. Die Resultate sind meist um etwa 0,4–0,6% zu hoch, da es schwer ist, den Schwefelwasserstoff vollständig zu vertreiben.

Die Fällung von *Wismut*³ erfolgt aus n salz- oder n salpetersaurer Lösung in der Siedehitze. Man filtriert durch Filtertiegel, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, erhitzt im CO₂-Strom auf 270–280° und wägt. Die Resultate sind auf ± 0,3% genau. (Wenn man nur bei 110° trocknet, liegen die Werte um 1–1,5%

¹ Analytic. Chemistry **21**, 192 (1949).

² Analytica Chimica Acta **4**, 247 (1950).

³ Analytica Chimica Acta **4**, 351 (1950).

⁴ Analytica Chimica Acta **4**, 356 (1950).

zu hoch.) Die Fällung des Wismuts aus alkalischer, KCN-haltiger Lösung liefert viel zu hohe Werte.

*Molybdän*¹ muß aus saurer Lösung in der Druckflasche gefällt werden. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Fällung mit H_2S kann man aber hier auch aus konzentrierten Lösungen fällen, es tritt keinerlei Reduktion des Molybdäns ein. Man macht die Molybdänlösung normal salz- oder schwefelsauer, versetzt in der Druckflasche mit reichlich Thioacetamidlösung und erhitzt verschlossen im Wasserbade, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was in längstens 1 Std erreicht ist. Dann öffnet man (es muß H_2S -Geruch wahrnehmbar sein), filtriert durch Filtertiegel, wäscht mit 1% iger Schwefelsäure, die etwas Thioacetamid enthält, glüht bei 500° und wägt. Die Ergebnisse sind auf einige Zehntel Prozent genau.

Beim Versetzen von ammoniakalischer Molybdatlösung mit Thioacetamid bildet sich eine gelbe Lösung, aus der erst beim Ansäuern Molybdänsulfid fällt. Der Niederschlag läßt sich im Filtertiegel schlecht abfiltrieren, man verwendet besser ein Weißbandfilter und verfährt weiter wie nach Fällung aus saurer Lösung. Das Filtrat ist manchmal etwas blau gefärbt, was aber auf die Genauigkeit der Bestimmung keinen Einfluß hat.

*Kupfer*² gibt mit Thioacetamid einen grobpulverigen, leicht zu filtrierenden und auszuwaschenden Niederschlag von Kupfersulfid. In chloridhaltigen Lösungen entsteht in der Kälte zunächst ein weißer, aus verfilzten Krystallnadeln bestehender Niederschlag unbekannter Zusammensetzung, der in der Hitze besonders bei hoher Säurekonzentration und in Gegenwart überschüssigen Thioacetamids rasch in CuS übergeht.

Die Kupferfällung kann aus schwefel-, salz- oder salpetersaurer Lösung erfolgen, und zwar darf die zu untersuchende Lösung an Schwefelsäure 1—6 n, an Salzsäure höchstens 2 n, an Salpetersäure höchstens 0,5 n sein. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt 2% ige wäßrige Thioacetamidlösung in wenigstens 20% igem Überschuß zu (10 mg Cu sind 0,59 ml der 2% igen Reagenslösung äquivalent). Es entsteht in schwefelsaurer Lösung augenblicklich eine weiße Trübung, die rasch über schmutziggriin und braun in eine grünlich-schwarze Fällung übergeht. In salzsaurer Lösung bildet sich zunächst der oben erwähnte weiße krystalline Niederschlag, der rasch schwarz wird, besonders wenn man während des Kochens 1—2 Tropfen konz. Salzsäure in die Lösung einfallen läßt. Nach dem Zusammenballen der Niederschläge läßt man mindestens 3 min stehen, filtriert dann, wäscht, trocknet, glüht und bringt entweder wie üblich als CuO zur Wägung, oder löst in Schwefelsäure und bestimmt den Kupfergehalt jodometrisch.

Außer aus saurer Lösung kann Kupfer auch aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden. Es entsteht sofort ein brauner voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird. Man muß Ammoniumchlorid oder -nitrat zugeben, damit der Niederschlag gut filtrierbar wird, sonst geht er kolloid durch das Filter.

Die Kupferbestimmung liefert in saurer und ammoniakalischer Lösung gleich genaue Resultate. Nach den von den Verfassern mitgeteilten Zahlen betragen die Abweichungen vom Sollwert bei Anwendung von 15—310 mg Cu höchstens $\pm 0,3 \text{ mg}^3$.

A. KURTENACKER.

Über die Anwendung des Natriumdiäthylthiocarbamats in der analytischen Chemie berichten Ju. A. ČERNICHOV und B. M. DOBKINA⁴. Natriumcarbamat ist ein Gruppenreagens für alle Elemente, die in wäßriger Lösung beständige Sulfide

¹ Analytica Chimica Acta 4, 356 (1950).

² Analytica Chimica Acta 4, 482 (1950).

³ Über die Anwendung von Thioformamid in der Analyse vgl. E. GAGLIARDI und A. LOIDL, diese Z. 132, 33, 87, 274 (1951).

⁴ Zavodskaja Laboratorija 31, 1143 (1949).

bilden. Die Zahl dieser Elemente ist größer als die Zahl der Elemente, welche Reaktionen mit Dithizon, Rubeanwasserstoffsäure und anderen organischen Verbindungen geben. Im Gegensatz zu diesen Reagenzien bilden sich Carbamate — $(C_2H_5)_2NCSSMe$ — in neutralem und sogar saurem Medium, während Dithizonate und Rubeanate hauptsächlich nur in alkalischer Lösung entstehen. Die Carbamate werden bei $pH\ 3$ mit Äthylacetat aufgenommen, welches wenig beständige Carbamate leichter extrahiert als Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. 1–10 μg der verschiedenen Elemente können noch erfaßt werden.

20–25 ml Lösung mit 100–500 μg des zu bestimmenden Elementes werden mit entsprechendem Puffergemisch oder Salzsäure auf $pH\ 3$ eingestellt und mit 1–2 ml 1–3% iger wäßriger Natriumcarbamatlösung versetzt. Das Gemisch wird in einem 100 ml Scheidetrichter mit 8–10 ml Äthylacetat $\frac{1}{2}$ min geschüttelt. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht wird erneut Carbatat zugegeben und mit Äthylacetat extrahiert. Das extrahierte Element wird sowohl in der wäßrigen Schicht als auch im Extrakt bestimmt. Zu diesem Zweck werden die Lösungen eingedampft, der Rückstand mit Wasser oder verdünnten Säuren in Lösung gebracht und das gesuchte Element colorimetrisch ermittelt. Bei $pH\ 3$ können praktisch folgende Carbamate extrahiert werden: Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Mo, Se, Te, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, In, Ga, Tl, V. Wismut, Blei und Nickel können auch aus stark saurer Lösung extrahiert werden. Wolframcarbatat läßt sich nur bei $pH\ 1$ –1,5 extrahieren, Rheniumcarbatat nur aus konzentriert salzsaurer Lösung. Zur vollständigen Abtrennung von Fe, Ta, Ga und Mn ist eine verhältnismäßig hohe Carbatatmenge erforderlich.

Die Versuche der selektiven Zersetzung der Carbamate zeigten, daß Kupfer- und Cadmiumcarbamate durch Salpetersäure (1:10), Kobaltcarbatat durch ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure, Salzsäure und Wasser im Verhältnis 2:1:1 zersetzt werden.

A. TROFIMOW.

Die vorgeschlagenen Ursubstanzen für die Maßanalyse unterzieht A. J. NUTTEN¹ einer kritischen Sichtung hinsichtlich ihrer Eignung für Makro- und besonders Mikromethoden. Für die Alkali- und Acidimetrie sind u. a. die nachstehenden Substanzen aufgeführt, worüber Darstellungsvorschriften usw. im Original nachzulesen sind:

Kaliumbiphtalat soll nicht unter 20° umkrystallisiert werden, um Verunreinigung durch 2 $KHC_8H_4O_4 \cdot C_8H_6O_4$ auszuschließen. Es ist sehr gut haltbar und als Ursubstanz geeignet. *Benzoesäure* ist, wenn in ein Stück zusammengeschmolzen, kaum feuchtigkeitsempfindlich, aber in Wasser wenig löslich. Sie eignet sich ausgezeichnet für genaue Alkalimetrie und Elektrometrie. *Brenzschleimsäure* ist gleichwertig mit Benzoesäure, besitzt jedoch bessere Wasserlöslichkeit. *Kaliumbijodat*, das erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren genügend rein ist, darf nicht über 120° getrocknet werden. Die Löslichkeit in Wasser ist gering (0,1 mol/l). Es ist eine häufig angewendete Ursubstanz in der Alkalimetrie mit Methylrot oder Phenolphthalein als Indikator. *Amidosulfonsäure* ist eine gut lösliche starke Säure, mit Indikatoren zwischen $pH\ 4$ und 9 titrierbar. Sie ist als Ursubstanz sehr geeignet und empfehlenswert. *Konstant siedende Salzsäure* (20, 248% HCl) wird aus Salzsäure (D 1,10) als Rückstand nach Abddestillieren von Dreiviertel der Menge mit 3–4 ml/min Geschwindigkeit gewonnen. Die nicht hygroskopische, kaum flüchtige Säure wird von vielen Autoren empfohlen. *Überchlorsäure-Dihydrat*, das man aus 72% iger Säure durch Destillation bei 2–7 mm Druck und 6–8 ml/min Geschwindigkeit nach Verwerfen der ersten Hälfte gewinnt, ist schwach hygroskopisch, trotzdem noch geeigneter als konstant siedende

¹ Metallurgia (Manch.) 41, 111 (1949), 175 und 237 (1950).

säure. *Kaliumpentaborat* $K_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 8 H_2O$, nicht über 80° getrocknet, dient Salz zur Einstellung von Natronlauge. Die Eignung von *Oxalsäure* für ganz genaue Einstellung wird neuerdings in Zweifel gezogen. *Adipinsäure* ist wenig löslich, aber für die Titerstellung von Laugen gut brauchbar. *Äpfelsäure* gibt für Laugen sehr genaue Resultate, aber nicht für Ammoniak. *Hydrazinsulfat* ist leicht zu reinigen und liefert gute Ergebnisse. *Natriumcarbonat* soll wegen beginnenden Zerfalles nicht über 300° erhitzt werden. Es ist leicht hygroskopisch und für sehr genaue Arbeiten nicht zu empfehlen. *Borax* ist für die Einstellung von Säuren geeignet. Man trocknet zweckmäßig im Exsiccator über gesättigter Lösung von Zucker + Kochsalz. *Kaliumbicarbonat*, das wasserfrei und nicht hygroskopisch ist, wird sehr empfohlen. *Natriumbicarbonat* ist weniger gut geeignet als das Kaliumsalz. *Natriumoxalat* wird entgegen SÖRENSEN ebenfalls nicht empfohlen. *Sym-Diphenylguanidin*. Solange bessere Reinigung nicht bekannt ist, trotz Vorzügen nicht empfehlenswert. *Thallium(I)-carbonat* wird neuerdings zur Säureeinstellung als sehr geeignet empfohlen, es ist bis 150° beständig, kaum hygroskopisch und nicht CO_2 -empfindlich. *Quecksilberoxyd* wird zusammen mit Kaliumbromid zur Säuretitration benutzt, ist aber nicht so genau wie Borax. *Natriumthiosulfat* gibt mit *Kaliumjodat* und Jodid sehr zufriedenstellende Ergebnisse bei der Säureeinstellung. *Natriumchlorid*. Ist zur Säureeinstellung nach Umwandlung über Natriumoxalat zu Natriumcarbonat nicht zu empfehlen.

NUTTEN führt noch mehr als 25 weitere Stoffe an, die als Ursubstanzen vorgeschlagen, aber selten gebraucht wurden oder sich bei der Nachprüfung als wenig geeignet erwiesen haben.

H. ZELLNER.

Ammonium-hexanitratocerrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ als Ursubstanz für die Oxydmetrie wurde von G. F. SMITH, V. R. SULLIVAN und FRANK¹ vorgeschlagen und wird von G. F. SMITH und W. H. FLY² auf Grund einer neuen Untersuchung nochmals empfohlen. Das nach dem Verfahren von SMITH, SULLIVAN und FRANK¹ dargestellte Salz, das von der G. F. SMITH Chemical Comp. industriell erzeugt wird, hat nach 4—6 Std langer Trocknung bei 80 — 85° (die Trocknungstemperatur soll 87° keinesfalls überschreiten) einen Reinheitsgrad von 99,98%, der sich selbst nach 2 jähriger Aufbewahrung des Salzes nicht ändert. Die Reinheit des Präparates wurde durch qualitative und quantitative Proben erwiesen. Die bei Raumtemperatur nahezu gesättigte Lösung bildet eine leuchtend rote, vollkommen klare Flüssigkeit. 1 g Salz löst sich vollständig in 75 ml absolutem Äthanol. Somit enthält das Salz keine in Wasser und Alkohol unlöslichen Bestandteile. Eisen ist höchstens in zu vernachlässigenden Spuren vorhanden. Die Abwesenheit von anderen Metallen der seltenen Erden und von Thorium wurde durch spektroskopische Prüfung erwiesen. Statometrischen Titrationen von perchlorsauren Lösungen des genau gewogenen Salzes mit perchlorsauren Lösungen von Standard-Natriumoxalat (vom Reinheitsgrad 99,96%) und von Standard-Arsentrioxyd (vom Reinheitsgrad 99,99%) ergaben übereinstimmend einen Reinheitsgrad von 99,98% des Cersalzes. Titrierte man mit arseniger Säure, nachdem man das Hexanitratocerrat in nitratfreie Cer(IV)-sulfatlösung übergeführt hatte, so erhielt man einen Reinheitsgrad von 99,97%. Bei den Titrationen der perchlorsauren Lösungen verwandte man 5-Nitro-1,10-phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat, bei denjenigen der schwefelsauren Lösungen 1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat als Indikator. Osmiumtetroxyd diente als Katalysator bei den Titrationen mit Arsentrioxydlösung.

Zur Bereitung perchlorsaurer, genau 0,1 n Cer(IV)-Lösungen gibt man 54,826 g des Salzes zu 83,8 ml Perchlorsäure (72% ig), rührt 2 min, fügt hierauf fünfmal

¹ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 8, 449 (1936).

² Analytic. Chemistry 21, 1233 (1949).

je 100 ml Wasser zu, rührt nach jedem Zusatz 2 min lang und verdünnt schließlich im Meßkolben auf 1000 ml. Das Oxydationspotential dieser Lösung beträgt 1,71 Volt. Nach 72 Std verliert die Lösung merklich an Wirkungswert. Eine beständige schwefelsaure und nitratfreie Lösung von bekanntem Titer erhält man durch Fällung der konzentrierten wäßrigen Lösung des gewogenen Hexanitratocerares mit Ammoniak, Filtrieren durch eine Glasfilternutsche, Auswaschen des Niederschlages, Lösen desselben in 2 n bis 4 n Schwefelsäure und schließlich Verdünnen der schwefelsauren Lösung auf das erforderliche Volumen. Die Cer(IV)-Lösungen sind vor Berührung mit organischen Stoffen, mit Platin und mit Kohlenstaub (auch Graphitkohlenstoff) zu schützen.

R. LANG.

Eine Schnellmethode zur Herstellung titrierter Permanganatlösungen empfiehlt S. F. ZAVGORODNIJ¹. Die Zersetzung von Permanganatlösungen ist auf MnO_2 zurückzuführen, welches in kolloiddispersen Zustand in der Lösung vorhanden ist. Zur Abscheidung der MnO_2 -Spuren wird die Verwendung von Kaolin vorgeschlagen: Man kocht die Permanganatlösung 1 Std lang, fügt dann auf 1 l Lösung 10–25 g von bei 150–200° getrocknetem Kaolin zu und filtriert nach 1 Std. Der Titer der Lösung ist schon nach 3 Std konstant.

A. TROFIMOW.

Über Titrations mit Vanadium(II)-Lösungen berichtet L. MEITES². Die Maßflüssigkeit wird durch Reduktion salzsaurer Vanadium(V)-Lösung mit amalgamiertem Zink dargestellt. Die Lösung kann über amalgamiertem Zink mehrere Monate ohne wesentliche Titeränderung aufbewahrt werden. Zur Bestimmung von dreiwertigem Eisen neutralisiert man die Lösung der Probe mit NaHCO_3 (zwecks CO_2 -Entwicklung), säuert dann stark mit Salzsäure an, gibt Rhodanidlösung als Indikator zu und läßt die Maßflüssigkeit aus einer mit Reduktor versehenen Bürette bis zum Verschwinden der Rhodan-Eisenfärbung zufließen. Sechswertiges Chrom kann bestimmt werden, indem man mit FeCl_3 -Lösung versetzt, mit NaHCO_3 neutralisiert, KSCN -Lösung zufügt, stark ansäuert und unter starkem Rühren bis zum Verschwinden der roten Farbe titriert.

A. KURTENACKER.

Ein kombiniertes Kaliumjodid-Stärke-Reagens empfiehlt K. STEINITZ³ bei solchen jodometrischen Mikromethoden, bei denen das Jod durch Zusatz von KJ freigemacht wird. Die Stärke wird durch KJ stabilisiert und kann damit gleichzeitig als KJ-Reagens dienen. Reagensbereitung: Man suspendiert 1 g lösliche Stärke in wenigen Milliliter Wasser und kocht nach Zusatz von 60 ml siedendem Wasser ganz kurz auf. Nach Abkühlung löst man 34 g KJ, füllt auf etwa 1000 ml auf und macht durch 1 Tropfen 10%ige NaOH-Lösung gegen Lackmus ganz schwach alkalisch.

H. MESECH.

Zur quantitativen Bestimmung von Metall-Ionen über die Sulfide mittels acidimetrischer Titration weisen R. ALTSCHUL und H. ALTMANN⁴ einen einfachen Weg. Geeignet sind Sulfide, die bei pH 4 und darüber unlöslich sind, so die Sulfide von Ag, Pb, Hg, Cu, Zn, Ni, Co, Mn. Man fällt ungefähr 2 Millimole der Metallsalzlösungen quantitativ mit überschüssigem, bei Gefriertemperatur gesättigten Schwefelwasserstoffwasser und titriert sodann die freigewordene Säure portionsweise mit carbonatfreier Lauge, wobei man den Verlauf unter gutem Rühren mit Kalomel- oder Glaselektrode am pH -Meter verfolgt. Man legt den Umschlags-

¹ Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 463 (1949).

² J. chem. Educat. **27**, 458 (1950).

³ Mikrochemie (Wien) **35**, 176 (1950).

⁴ J. Chem. Educat. **27**, 278 (1950).

(Äquivalenz-)punkt mit oder ohne Zeichnen der pH -Kurve auf Diagrammpapier fest. Bei Zn- oder Ni-Ion wird der Endpunkt langsam erreicht. Schwachgefärbte Suspensionen, wie von Zn- oder Cd-Sulfiden, können mit Indikatorzusatz (Kongorot) titriert werden. Enthalten die Lösungen unbekannte Mengen von Säuren, so müssen diese zuvor durch einen Blindversuch festgestellt und bei der Hauptreaktion in Abzug gebracht werden. Geeignete Paare wie Ag-Cu, Hg-Co, Pb-Zn können auf diese Weise durch indirekte Analyse mit einer einzigen Titration in wenigen Minuten bestimmt werden.

H. ZELLNER.

Über Aufschlüsse mit Natriumperoxyd im Platintiegel berichtet T. A. RAFTER¹ ausführlich, nachdem F. T. SEELVY und T. A. RAFTER² bereits auf die Vorzüge dieser Arbeitsweise hingewiesen hatten. Der Platintiegel wird gar nicht angegriffen, (wenn die Substanz schwefelfrei ist) und selbst sehr schwer aufzuschließende Mineralien werden in lösliche Form übergeführt, wenn man wie folgt verfährt: Man mischt 0,2–1 g der *feinst zerriebenen* Probe (B.S.S.-Sieb Nr. 240) im 30 ml fassenden Platintiegel mit 1,2–3,0 g Natriumperoxyd, stellt den Tiegel auf einer Vitreosil-(Quarz-)Platte in einen auf 200° angewärmten Muffelofen unmittelbar neben das Pyrometer, erhitzt genau 7 min lang, und zwar hält man die Temperatur während der letzten 5 min auf $480 \pm 10^\circ \text{C}$. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und je nach Art des Minerals und der später vorzunehmenden Operationen filtriert oder mit Säure (Salpetersäure, Weinsäure) behandelt. Soll mit Salpetersäure angesäuert werden, so gebe man die Säure rasch zu, da sich sonst unlösliche Säuren abscheiden können.

Die genaue Untersuchung der Na_2O_2 -Reaktion (Messung des entwickelten Sauerstoffs, Bestimmung der thermischen Effekte, röntgenographische Prüfung vor und nach dem Aufschluß usw.) ergab, daß die Reaktion schon bei niedriger Temperatur (200° C) einsetzt und dann stark exotherm verläuft. Man soll also mit dem Erhitzen bei 200° beginnen, die Temperatur nur ganz allmählich steigern und auf die thermischen Effekte achten, die eine plötzliche unerwünschte Temperatursteigerung mit sich bringen können.

Das Verfahren dürfte besonders bei Untersuchung der Erdsäuren und der seltenen Erden von Bedeutung sein. Im letzten Falle säuert man die wäßrige Lösung des Aufschlusses mit Weinsäure an, wobei die Lösung vollständig klar bleibt.

A. KURTENACKER.

Das Zentrifugieren von Niederschlägen ist, wie G. GORBACH³ ausführt, bei mikrochemischen Arbeiten dem Filtrieren vorzuziehen. Zur raschen Trennung von Niederschlag und Lösung beim Ausschleudern soll ein genügend großer Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen Niederschlag und Flüssigkeit vorhanden sein, was sich in vielen Fällen durch Zugabe von Alkohol erreichen läßt. Zum Sammeln der Niederschläge dienen Spitzröhrchen mit abgeflachter Spitze, in der man den aus-zentrifugierten Niederschlag noch gut behandeln kann. Das kleinere 3 cm lange, 1 cm breite „Titrierspitzröhrchen“ mit etwa 3 ml Fassungsinhalt wiegt 0,5–1,0 g und eignet sich deshalb auch als Wägegefäß. Die Zentrifugenröhrchen besitzen einen starken Rand und können daher in jede Zentrifuge eingehängt werden. Es werden folgende neu entwickelte Mikrozentrifugen empfohlen: 1. eine Mikro-Motorzentrifuge mit 20 W-Motor, 5000 Touren, 2. eine Mikro-Handzentrifuge mit Friktionsantrieb, etwa 2000–3000 Umdrehungen/min erreichbar, 3. ein Zusatz-

¹ Analyst (Lond.) **75**, 485 (1950).

² Nature **165**, 317 (1950).

³ Mikrochemie (Wien) **34**, 185 (1949).

gerät zu 2 für qualitative und mikroskopische Zwecke, das erlaubt, leichte Capillaren mit einer Drehzahl bis zu 40000 Umdrehungen/min zu behandeln. Alle Apparate sind abgebildet und werden genau beschrieben.

H. MESECH.

Titrationseräte. Ein Röhrentitrimeter mit innerer Eicheinstellung beschreibt R. I. WERNER¹, durch das Spannungsschwankungen durch Altern der Röhren, Absinken des Batteriestroms usw. bis auf einen Rest von höchstens 2—5 mV vermieden werden sollen. Wesentlich für den Apparat ist 1. die Verwendung einer Zwillingesröhre (Duotriode), von der nur die eine Hälfte zur Messung der Potentiale dient, während die zweite daran nicht beteiligte „Blind“-hälfte den Stromausgleich bei der Nullpunktseinstellung und Schwankungen im Anodenstrom in der einen Hälfte durch gleichgeartete Schwankungen in der anderen Hälfte kompensiert; ergänzend tritt dazu der endgültige Stromausgleich durch ein 1000 Ω -Potentiometer. 2. Während bei der echten Wheatstoneschen Brücke vom Meß-(Null-)instrument kein Strom verbraucht wird, wird hier eine Pseudo-Wheatstone-Schaltung angewandt, bei der ein 0—1 Milliampereometer mit einem inneren Widerstand von 100 Ω , in Serie geschaltet mit einem 1000 Ω -Potentiometer, als direktes Meßinstrument Verwendung findet. 3. die Konstanz der Netzspannung von etwa 300 V bis auf 0,2—0,5% Schwankung wird durch zwei, im Nebenschluß eingebaute Volt-Regulatorröhren aufrechterhalten. 4. Für den Eichstrom läßt sich am Widerstandspaar von 300000 Ω (abgreifbar) und 750 Ω jede gewünschte Spannung einstellen. Der Skalenausschlag des Meßinstruments wird von 0—1400 V entsprechend 0—14 pH eingeteilt; durch das vorgeschaltete Potentiometer kann die Feineinstellung vorgenommen werden. In der Originalarbeit ist das Instrument abgebildet und sein Gebrauch wird genau beschrieben.

Ein photoelektrischer Titrationssapparat für Lösungen mit schlecht zu erkennendem Umschlagspunkt wurde von M. L. NICHOLS und B. H. KINDT² in Verbesserung früherer Vorschläge³ entwickelt. Kennzeichnend ist die Verwendung zweier Sperrschicht-Photozellen und Wellenband-Glasfilter mit engen Wellenbandausschnitten, die in Wheatstonescher Brücke gegeneinandergeschaltet sind.

Der durch eine Kollimatorlinse erfaßte Lichtstrahl einer 100 W-Lampe durchdringt von der Seite die Küvette mit der zu titrierenden Lösung und verläßt sie durch 2 dicht nebeneinander angebrachte Fenster; der eine Strahl trifft geradenwegs auf die erste Photozelle, während der zweite Strahl durch Spiegel (Prisma usw.) um 90° abgelenkt auf die zweite Photozelle fällt. Die beiden Photoströme werden durch Schiebewiderstände in Brückenschaltung, wobei ein Galvanometer als Nullpunktsinstrument dient, gegeneinander ausgeglichen. Farbfilter vor jeder Kammer mit Irisblenden sorgen für monochromatisches Licht und optischen Ausgleich, Schwankungen im Photostrom werden durch einen Volt-Stabilisator begnadigt. Die Lampe wird durch einen vorbeigesaugten Luftstrom gekühlt. Die ganze Apparatur befindet sich gegen Tageslicht und CO₂ geschützt eingebaut in einem flachen Kästchen, durch dessen Deckelplatte enge verschließbare Öffnungen für den Zusatz der Titrationsflüssigkeit aus der außen angebrachten Bürette zur Küvette und Öffnungen zu den Photozellen führen. Ein magnetischer Rührer sorgt für gute Durchmischung der Lösung. Die Glasfilter werden so ausgewählt, daß das eine Filter das Lichtmaximum eines bestimmten Wellenbereichs durchläßt, während das 2. Filter einen anderen günstigen Bandbereich erfaßt. Es wird gezeigt, daß

¹ Roy. Austral. Chem. Inst. J. Proc. 17, 208 (1950).

² Analytic. Chemistry 22, 781 (1950).

³ Vgl. u. a. R. HAVEMANN, Z. Ver. deut. Chemiker, Beihefte Nr. 48, 55 (1944), und O. H. WEBER, ebenda Nr. 48, 50 (1944).

nach der Theorie 4 Arbeitsmöglichkeiten zur Verfügung stehen, je nachdem wie die Widerstandsveränderungen an der Brücke vorgenommen werden.

Praktische Titrationen mit obigem Apparat wurden von den Autoren¹ zur Kontrolle und zum Vergleich mit Ergebnissen ähnlicher von anderen Autoren entwickelter Verfahren durchgeführt, so bei *Säure-Basen-Titrationen* und *Trübungsmessungen* (BaSO_4), die nur geringfügige Abweichungen von 0,01 bzw. 0,13 ml/25 ml ergaben. Die Titration von Fluoriden mit 0,05 n Thoriumnitratlösung und alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator bei pH 3,15 ergab bei Anwendung von Fluoridmengen von 2–10 mg nur Fehler von $\pm 0,01$ ml (0,06–0,16 mg)². Das Verfahren eignet sich weiterhin zur Feststellung der „kritischen Konzentration“ für die Bildung von Mizellen (orientierter Seifenaggregate) bei *Seifen*, Reinigungsmitteln, Natriumdodecylsulfat usw.

Über ein neues Capillar-Titrationsgerät für Mikro- (z. B. physiologische) Zwecke, mit dem Flüssigkeitsvolumina von 10^{-9} ml mit 1% Fehler untersucht werden können, berichtet B. H. DAIMLER³. Voraussetzung ist die Verwendung minimal enger, nach besserem Verfahren hergestellter Capillaren⁴.

Das Prinzip ist folgendes: Die als Bürette bzw. Pipette dienende Capillare enthält in ihren unterem Teil die zu untersuchende Nichtelektrolytflüssigkeit, darüber eine Schicht eines Elektrolyten und als oberste Schicht die sogenannte elektromagnetische Bremse, ein durch Eisengehalt magnetisches Öl. Durch von oben wirkenden Druck oder Sog kann die ganze Säule gehoben oder gesenkt und Flüssigkeit unten zum Austritt gebracht werden. Die Feinregulierung erfolgt durch Einwirkung eines Elektromagneten von außen auf die viskose Bremsflüssigkeit. Man mißt nun mittels einer stabilisierten Netzanode mit Niederfrequenzverstärker, die mit einer Sende- und einer Empfangsantenne an der Capillare verbunden sind. Die Energiestrahlung der Sendeantenne bleibt durch Koppelung mit der Elektrolytschicht unverändert, während die Empfangsantenne verschiebbar ist und je nach dem Abstand von der oberen Kuppe des Elektrolyten eine veränderliche Resonanzenergie aufnimmt. Der an der Endstufe in Milliampere gemessene Anodenstrom gemäß der linearen Verschiebung der Flüssigkeitssäule ist ein Maß für die Volumänderung. Einzelheiten sind aus dem Original ersichtlich. H. ZELLNER.

Ein neues *Universal-Mikropipettiergerät* beschreibt W. BOGUTH⁵. Kennzeichnend für dasselbe ist, daß die Anwendung beliebiger Mikropipetten möglich ist, daß das Einsaugen und Abfließen aus der Pipette durch regulierbaren Unterdruck erfolgt und daß die Meßflüssigkeit nicht mit einem Glashahn in Berührung kommt. Bei Titrationen wird das Rühren durch einfaches Drehen des Titrierbechers ohne besonderen Rührmotor besorgt. Außer für ausgesprochene Mikrotitrationen kann das Gerät auch zum Auffüllen kleiner Flüssigkeitsmengen unter 5 ml, zum Abhebern von Flüssigkeiten und zur Herstellung von Verdünnungsreihen Verwendung finden. Es wird von der Firma J. Keiner, Wetzlar, hergestellt. A. EICHLER.

Neue Hochfrequenz-Titrationsgeräte werden sehr ausführlich von W. J. BLAEDEL und H. V. MALMSTAEDT⁶ beschrieben. Bei Hochfrequenztitrationen wird bekanntlich die Titration in einem Hochfrequenzfeld ausgeführt und je nach dem verwendeten Schaltschema die Veränderung der Kapazität, der Induktion oder auch

¹ Analytic. Chemistry **22**, 785 (1950).

² Vgl. diese Z. **129**, 415 (1949).

³ Chem.-Ing. Techn. **22**, 104 (1950).

⁴ Bezugsquelle für das Spezialgerät: Dr. H. LANGENDORF, Frankfurt/M., veget.-physiologisches Institut.

⁵ Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. **285**, 93 (1950).

⁶ Analytic. Chemistry **22**, 734 (1950).

der Frequenz des Oscillatorkreises beobachtet. Verfolgt man eine dieser Größen während der Titration, so erhält man Abhängigkeiten, die denen der konduktometrischen Titration ähneln. Man ist so in der Lage, Titrations verschiedenster Art durchzuführen, selbst wenn geeignete Indikatoren hierfür nicht bekannt sind.

Es wird der Aufbau von drei Anordnungen beschrieben, in denen das gleiche Prinzip verwertet wurde: Zwei gleiche Oscillatoren werden an einen Mischer angeschlossen, an dem die Frequenzänderung beobachtet wird, die resultiert, wenn einer der beiden Oscillatorkreise bei der Titration in der als Kondensator ausgebildeten Meßzelle verändert wird. Wesentlich für die Konstruktion derartiger Meßgeräte ist nicht allein die Forderung weitgehend konstanter Frequenz. Die Wahl der Frequenz selbst ist oft entscheidend. Wie durch Versuche gezeigt wird, liegt z. B. bei einer Frequenz von 5 MHz ein deutliches Empfindlichkeitsmaximum bei Titration von 10^{-3} bis 10^{-4} molaren Lösungen. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Frequenz zu höheren Konzentrationen, ist dann aber von Stoff zu Stoff deutlicher verschieden: Für 30 MHz bei 0,003 n HCl- bzw. 0,014 n NaCl-Lösungen. Bei 360 MHz sind Titrations von 0,2 m Salzlösungen möglich.

Die Empfindlichkeit der Meßanordnungen war so groß, daß bei 5 MHz und Titration von 50 ml Lösung Zugaben von 0,05 ml leicht meßbar waren. Die Anwendbarkeit der 30 MHz-Anordnung wird an Säure-Basen-, Fällungs-, Komplexbildungs- und Oxydations-Reduktions-Titrations belegt, die in den angegebenen günstigsten Konzentrationsbereichen auf 0,01 bis 0,02 ml genaue Ergebnisse lieferten.

K. ANDERSON, E. S. BETTIS und D. REVINSON¹ haben Titrations im Hochfrequenzfeld mit einem verbesserten Gerät ausgeführt. Im Gegensatz zu Meßgeräten ähnlicher Art² wird hier bei fortschreitender Titration die Veränderung des Gitterstromes in einem Oscillatorkreis (8–40 MHz werden verwendet) am Ausschlag eines Galvanometers beobachtet. Der ständige Gitterstrom wird hierbei mit einer 1,5-Volt-Hilfsbatterie kompensiert, so daß nur seine Veränderungen angezeigt werden. Der Kondensator des Schwingkreises ist zur Aufnahme des Titriergefäßes ringförmig konstruiert.

Es wird über Ergebnisse berichtet, die bei Titration von Schwefelsäure mit 0,1 n Natronlauge und von Essigsäure mit 0,1 n NH_4OH -Lösung beobachtet wurden. In allen Fällen ist qualitativ eine Abhängigkeit der Meßempfindlichkeit von der verwendeten Frequenz des Oscillators festzustellen. Das gleiche trifft offenbar für Fällungstitrations zu (NaCl und AgNO_3 ; Konzentrationsangaben fehlen). Als erreichbare Genauigkeit wird (ohne Angabe der verwendeten Frequenz) angegeben, daß die Titration von Salzsäure mit 0,1 n NaOH -Lösung den Wert 10,218 ml statt theoretisch 10,22 ml ergab.

K. CRUSE.

Eine automatische Bürette, die sich nur wenig von den bekannten Apparaten dieser Art unterscheidet, beschreiben N. B. BLUNVARA und M. L. KHORANA³. Die Bürette sitzt auf der Vorratsflasche für die Maßflüssigkeit. Diese kann mittels eines Gummiballs in die Bürette gedrückt werden, oder man kann sie durch ein seitlich angebrachtes Rohr in die Bürette saugen. Die Bürette kann auch in bekannter Art an einen KIPPSchen Apparat angeschlossen werden, wenn Luft ausgeschlossen werden soll.

A. KURTENACKER.

Eine Reduktorbürette, d. h. eine Verbindung von Bürette mit JONES-Reduktor empfiehlt H. FLASCHKA⁴ zur Ausführung von Titrations mit Maßlösungen von

¹ Analytic. Chemistry **22**, 743 (1950).

² Vgl. das vorstehende Referat.

³ Analyst (London) **74**, 600 (1949).

⁴ Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 242 (1950).

unbeständigem Titer, z. B. mit Eisen(II)sulfatlösungen. Eine gewöhnliche Bürette von 50 ml Inhalt wird über dem Hahn mit etwas Glaswolle versehen. Darüber füllt man bis zum Teilstrich 32 die Bürette mit Cadmiumgriß, granuliertem Cadmiumamalgam oder Silberpulver. Eine Eisen(II)sulfatlösung, die Eisen(III)-Ion enthalten kann, fließt aus der Bürette als Eisen(II)sulfatlösung mit konstantem Titer aus. Um das Bürettenvolumen voll ausnutzen zu können, verlängert man die Bürette durch Einschmelzen eines etwa 20 cm langen Rohres zwischen Teilstrich 50 und dem Hahn. Diese Verlängerung dient zur Aufnahme des Reduktionsmittels. Beim Gebrauch der Bürette ist folgendes zu beachten: Um vollständige Reduktion zu erzielen, darf nur langsam titriert werden (etwa 3 Tropfen je Sekunde). Ferner muß die Maßlösung bei wenig geöffnetem Hahn von unten in die Bürette eingesaugt werden, um sie vollständig zu entlüften. Außerdem dürfen die Maßlösungen nicht zu stark sauer sein, sonst könnten bei längerem Stehen sich Wasserstoffblasen bilden, die unkontrollierbare Meniskusverschiebungen verursachen können.

K. H. LICHTENBERGER.

Das *Titriergestell* beleuchtet J. H. FÖRCH¹ zur besseren Erkennung von Farbumschlägen beim Titrieren mit Tageslicht-Leuchtröhren. Diese sind so angebracht, daß der Analytiker nicht geblendet wird und ihr Licht nur auf die Büretten und die weiße Rückwand fällt. Die Büretten sind nur mit dünnen Querverbindungen an der Rückwand befestigt, um zu verhindern, daß die Titriergefäße etwa beschattet werden.

L. ACKER.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Kohlenstoff und Wasserstoff. VERA L. LESCHER² beschreibt eine zur laufenden Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in brennbaren flüssigen

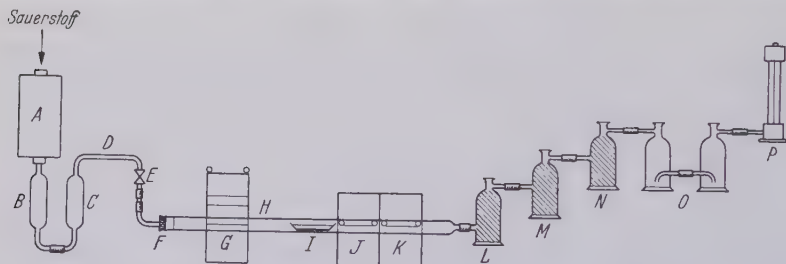


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach V. L. LESCHER. A Vorerhitzer, B, C Absorptionsgefäße mit Ascarit und Dehydrit, E Nadelventil, G, J Bewegliche Öfen, K Fester Ofen, H Quarzrohr mit Schiffchen I. L, M, N Absorptionsgefäße mit Dehydrit, Ascarit und Dehydrit-Ascarit, O Kontrollgefäße mit PdCl_2 -Lösung beschickt, P Rotameter.

Proben dienende Verbrennungsapparatur und ihre Handhabung. Die Gesamtapparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Beschickung des Verbrennungsrohres ist aus Abb. 2 zu entnehmen. Die zu verbrennende Flüssigkeit befindet sich in einer Ampulle, die mit der Öffnung nach oben schräg in das Verbrennungsschiffchen gelegt wird. Nach Einschieben in das Verbrennungsrohr wird die Probe

¹ Chem. Weekbl. 45, 734 (1949).

² Analytic Chemistry 21, 1246 (1949).

anfangs kühl gehalten und dann langsam verdampft, so daß die Flüssigkeit nicht unmittelbar in die Röhre eintreten kann. Zur Verbrennung dient Sauerstoff von relativ hoher Strömungsgeschwindigkeit (300—350 ml per min). Dadurch wird die

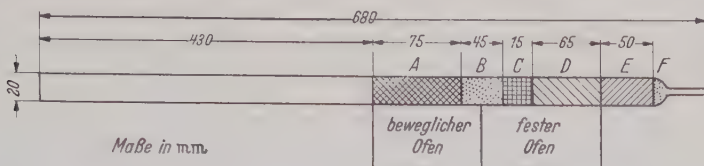


Abb. 2. Verbrennungsrohr. A Kupfernetz, B Quarzstückchen, C Platinasbest, D Kupferoxyddraht, E Bleichromat auf Kupferoxyd, F Glaswolle.

Verbrennungsdauer abgekürzt. Am Ende der Verbrennungsröhre und in den Eintrittsstellen der Absorptionsgefäße kondensiert sich kein Wasser. In den zahlreichen Beleganalysen wird eine Genauigkeit von 0,06% für Kohlenstoff und 0,08% für Wasserstoff erreicht.

R. LANG.

W. KIRSTEN¹ teilt seine mit verschiedenen Methoden der C- und H-Bestimmung gesammelten Erfahrungen mit und empfiehlt eine neue Arbeitsweise für die Mikro- und Halbmikroanalyse. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom erfolgt an einem Nickelkontakt bei etwa 1000°. Die Silberfüllung wird auf 900° erhitzt, da bei niedrigerer Temperatur zu hohe Kohlenstoffwerte erhalten werden. Die Absorptionsröhren sind leicht modifizierte Pregl-Röhren. Das Verfahren liefert bei Einwaagen von 2—5 mg für Wasserstoff auf 0,1%, für Kohlenstoff auf 0,3% stimmende Werte, mit 10—20 mg Einwaagen wird für H eine Genauigkeit von 0,05%, für Kohlenstoff eine solche von 0,2% erreicht. Das neue Verfahren und der neu konstruierte Apparat sind in der Originalarbeit sehr eingehend beschrieben, doch eignet sich die Beschreibung nicht für eine kurze Wiedergabe.

H. FREYTAG.

J. UNTERZAUCHER² empfiehlt ein neues Verfahren der Mikroelementaranalyse, bei welchem insbesondere der Wasserstoff sehr genau erfaßt wird. Das Verfahren ist eine Weiterentwicklung der Methode der Sauerstoffbestimmung des Verfassers³. Einwaagen von 3—4 mg können mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstel Prozent untersucht werden, sogar für Einwaagen von 0,1—0,3 mg ergeben sich noch genaue Werte.

Die Apparatur besteht aus einem in sich geschlossenen System und arbeitet mit automatischer Verbrennung. Nach Verbrennen der Substanz im Luftstrom über Kupferoxyd werden die Verbrennungsprodukte zur Entfernung des freien Sauerstoffs mit Stickstoff über auf 500° erhitztes Kupfer geleitet. Hierauf strömen die Gase über entwässertes Bariumchlorid, das das bei der Verbrennung entstandene Wasser quantitativ zurückhält. Kohlendioxyd wird beim Überleiten über Kohle bei 1120° zu Kohlenoxyd reduziert. Hinterher wird das Wasser, nachdem es aus Bariumchlorid wieder durch Erhitzen ausgetrieben ist, mit der Kohle gleichfalls zu Kohlenoxyd umgesetzt. Die getrennt aufgefangenen Kohlenoxydmengen machen schließlich aus Jodpentoxyd bei 120° Jod frei. Wenn nun mit Brom zu Jodsäure oxydiert und das überschüssige Brom mit Ameisensäure zerstört wird, erhält man durch Reaktion mit Jodid die sechsfache Jodmenge, so daß 1 mg Kohlenstoff 20,00 ml und 1 mg Wasserstoff 59,54 ml 0,02 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht.

H. ZELLNER.

¹ Mikrochemie (Wien) **35**, 217 (1950).

² Chem.-Ing. Techn. **22**, 39 (1950);

³ Ber. dtsch.-chem. Ges. **73**, 391 (1940).

Sauerstoff. Für die Halbmikro-Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen verwenden R. BERRÉ¹ und P. POIRIER¹ das Verfahren von M. SCHÜTZE², W. ZIMMERMANN³ und J. UNTERZAUCHER⁴, das sie in einigen Punkten modifizieren. Die organischen Verbindungen werden bei diesem Verfahren thermisch zersetzt und die Krackprodukte im reinen Stickstoffstrom über auf 1000° erhitzten Kohlenstoff geleitet, wobei aller Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeführt wird. Dieses wird an einem Katalysator zu Kohlendioxyd oxydiert, das man mit Natronasbest absorbiert und wägt.

Der von der Industrie gelieferte Stickstoff ist immer sauerstoffhaltig. Zur Reinigung verwenden die Verfasser eine Absorptionslösung, die aus 50 g Zinkamalgam, 15 g Anthrachinon- β -sulfonsaurem Natrium mit 150 g Kali in 900 ml Wasser kochend bereitet wird. Darauf wird der Stickstoffstrom noch durch eine mit Kali in Plätzchenform und mit Phosphorsäure auf Bimsstein gefüllte Trockenröhre geleitet. Zur Füllung der Verbrennungsröhre wird an Stelle von industrieller granulierter Kohle, die meistens störende Mineralsalze enthält, amorphe aschefreie Kohle verwendet, die man sich durch unvollständige Verbrennung von thiophenfreiem Benzol in einer mit einem Porzellandeckel bedeckten Lampe mit einem Docht aus hydrophiler Baumwolle bereitet und zu Pastillen preßt. Als Katalysator für die Umwandlung von CO in CO₂ bereitet man eine innige Mischung von 10 g Jodpentoxyd, 10 g entwässertem Silicagel und 10 ml konz. Schwefelsäure, die man bei 220° im Vakuum bei 40 mm Hg 2 Std lang erhitzt und im Vakuum erkalten läßt. Die Durchführung der Bestimmung ist im Original in allen Einzelheiten beschrieben.

H. ZELLNER.

W. KIRSTEN⁵ weist darauf hin, daß man bei der Sauerstoffbestimmung nach SCHÜTZE-UNTERZAUCHER immer Blindwerte erhält. Die genaue Untersuchung ergab zwei Ursachen. Eine Ursache ist die Flüchtigkeit des Quarzes des Verbrennungsröhres. Die Quarzdämpfe werden in der Kohlefüllung zu Carborundum reduziert, wobei CO frei wird. Die zweite Fehlerquelle liegt darin, daß sich beim Verkracken der Substanz Kohlenstoff an der Wand des Quarzrohres niederschlägt und dort etwas Quarz unter CO-Bildung reduziert. Der Fehler macht sich vor allem bei der Analyse destillierender, schwer zersetzlicher Substanzen mit geringem Sauerstoffgehalt (höherer Fettsäuren und Mineralöle) bemerkbar. Es sind Arbeiten im Gange, um die Fehler zu beseitigen.

A. KURTENACKER.

Stickstoff. J. B. NIEDERL and DORIS L. CLEGG⁶ beschreiben eine *Verbesserung des Kipp-Generators* für die Erzeugung von luftfreiem Kohlendioxyd für die *Mikro-Dumas-methode*. Alle Verbindungen des Apparates werden sehr sorgfältig gedichtet. Der Marmor wird genügend zerkleinert, mit 5% iger Salzsäure gewaschen, mit Wasser gekocht und das Kochen 2—3 Std unter Wasserwechsel fortgesetzt, bis das Wasser klar bleibt. Hierauf wird der (dickwandige) Kochkolben evakuiert. Zur Vermeidung von Reabsorption der Luft wird der ausgekochte Marmor unter Wasser bis zum Gebrauch aufbewahrt. Die mittlere Kugel des Generators wird mit dem feuchten Marmor rasch beschickt, der Auslaß der Kugel sofort geschlossen. Man verbindet den Auslaß des Generators mit einer Saugpumpe, füllt die Säure ein, gibt ein kleines Marmorstückchen in die Verschlüßkugel und verdrängt so die zurückgebliebene Luft.

¹ Bull. Soc. chim. biol. Paris **31**, D 539 (1949).

² Diese Z. **118**, 245 (1939).

³ Diese Z. **118**, 258 (1939).

⁴ Ber. deutsch.-chem. Ges. **73**, 391 (1940).

⁵ Mikrochemie (Wien) **34**, 151 (1949).

⁶ Mikrochemie (Wien) **35**, 132 (1950).

Heute verzichtet man vielfach auf den Kipp-Apparat und entwickelt das zur Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL benötigte *Kohlendioxyd aus Trockeneis*¹. Nach W. SCHÖNIGER² füllt man das zerstoßene Trockeneis in eine übliche Thermosflasche von 500—750 ml Inhalt und setzt eine in der Bohrung des Stopfens befestigte Capillare in T-Form auf, deren eine Seite haarfein ausgezogen ist und deren andere dickere Seite mit verengtem Lumen einen Hahn mit Feineinstellung trägt. Die feine Capillare soll 100—120 mm lang sein. Man schließt die Thermosflasche mit der Capillare an ein offenes Hg-Manometer und wartet den Druckausgleich ab. Sofern der Überdruck höher als 20 mm ist, verkürzt man die Capillare, bis sie für den gewünschten Überdruck stauend wirkt. Nach 2 Std ist das entwickelte Kohlendioxyd luftfrei.

Nach G. BUSSMANN³ ergeben sich bei der Modifikation von W. ZIMMERMANN⁴ des Verfahrens von DUMAS-PREGL durch Undichtigkeit der Apparatur leicht Fehler. Diese kann man, wie BUSSMANN angibt, leicht beseitigen, indem die Einstellung des CO₂-Stroms am Capillarhahn und nicht, wie nach ZIMMERMANN, rechts vom Verbrennungsrohr vorgenommen wird.

Zum Gelingen der Verbrennung wird unbedingt ein elektrischer Brenner für erforderlich gehalten. Das Kohlendioxyd muß sehr rein sein. Man verwendet zweckmäßig den Entwickler von M. F. FÜRTER und G. BUSSMANN⁵. Zur Entfernung der an der rauhen Oberfläche des Kupferoxydes haftenden Luft wird es nach dem Regenerieren 10 min im CO₂-Strom ausgeglüht und in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Die Verbrennungsröhre sollen statt dem Schnabel einen Schliffkonus besitzen, wie schon F. GOVAERT⁶ sowie R. T. MILNER und M. S. SHERMANN⁷ pfahlen. Die mit CuO vermischte Substanz führt man zweckmäßig mit einem cylindrischen Trichter (14 mm Durchmesser) mit 24 cm langem, 4 mm weitem Ansatzrohr ein zur Vermeidung des Anhaftens von Substanz am Verbrennungsrohr.

Zur Stickstoff-Bestimmung in schwer verbrennbaren Ring-Verbindungen modifizierten L. M. BRANCONI und W. FULMOR⁸ das Mikro-DUMAS-Verfahren. Zu den schwer verbrennbaren Verbindungen gehören jene, die das Pteridin-Ringsystem enthalten. Man erhält Stickstoff-Werte, die gewöhnlich um 2% von den theoretischen abweichen. Der Versuch, diesem Übelstand durch oxydierende Mittel (Kupferacetat und Kaliumchlorat) abzuhelpen, schlug fehl. Daher wurde die übliche Verbrennungstemperatur von 700 auf 900° C gesteigert. Die Befürchtung, daß dadurch das CO₂-CO-Gleichgewicht nach der CO-Seite verlagert werden könnte, erwies sich als grundlos. Ein typisches Pterin (2-Amino-4-hydroxy-6-methylpteridin) ergab bei 700° C Stickstoffwerte, die zwischen 37,8 und 42,5% schwankten, bei 900° dagegen lagen die Werte bei $39,54 \pm 0,35\%$ (theoretischer Wert 39,53%). Ähnlich verhalten sich andere Pterine bei der Semimikro- und Mikroanalyse, ebenso die Chinoxilin- und Chinolinverbindungen. Als Mikro-Verbrennungssofen wurde ein Gerät vom FLASCHENTRÄGER-Typ (American Platinum Works) mit Verbrennungsröhr aus Quarz benutzt. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn das reduzierte Kupfer genau in der Mitte des stationären Ofens untergebracht wird. H. FREYTAG.

¹ Vgl. E. B. HERSHBERG und G. W. WELLWOOD, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 9, 303 (1937); W. ZIMMERMANN, Mikrochemie 31, 42 (1943).

² Mikrochemie (Wien) 34, 201 (1949).

³ Helvet. chim. Acta 32, 995 (1949).

⁴ Mikrochemie 31, 42 (1943).

⁵ Helvet. chim. Acta 32, 993 (1949); vgl. diese Z. 131, 292 (1950).

⁶ Mikrochem. 9, 338 (1931); vgl. diese Z. 100, 426 (1935).

⁷ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 331 (1936); vgl. diese Z. 117, 353 (1939).

⁸ Analytic. Chemistry 21, 1147 (1949).

J. UNTERZAUCHER¹ empfiehlt, schwer verbrennliche Substanzen in einem *feuchten Kohlendioxyd-Sauerstoffstrom* zu verbrennen. Der Gasstrom wird erzeugt, indem man aus Trockeneis in Thermosflasche entwickeltes Kohlendioxyd durch mit Platinstückchen versetztes 30%iges Wasserstoffperoxyd streichen läßt². Das Gas strömt dann über das erhitzte Schiffchen mit Einwaage, hierauf über glühendes Kupferoxyd; am Ende des Verbrennungsrohrs folgt noch erhitzter Kupfergrieß, um überschüssigen Sauerstoff zu binden, bevor der entwickelte Stickstoff im Azotometer aufgefangen wird. Die Erhitzung des Schiffchens erfolgt durch einen BUNSENbrenner, der automatisch mit Synchronmotor unter dem Verbrennungsrohr entlanggeschoben wird. Kupferoxyd und Kupfer werden durch einen Elektroofen erhitzt, aus dem die Schlußhälfte der Kupferfüllung zur Abkühlung herausragt. Während der Substanz Einführung durch kurzes Abnehmen der Verschlusskappe vorne am Verbrennungsrohr wird durch eine Umkehrleitung Kohlendioxyd im entgegengesetzten Sinne durchgeführt um ein Eindringen von Luft zu verhindern. Das System bleibt immer geschlossen und regeneriert sich selbst, wodurch ein Entleeren und Neufüllen des Verbrennungsrohres wegfällt. Die Methode, die auch für Makrozwecke geeignet ist, gestattet, wenige mg Stickstoff in 25 min mit $\pm 0,2\%$ Genauigkeit zu bestimmen.

H. ZELLNER.

Nach A. F. COLSON³ kann eine wesentliche *Beschleunigung der Mikrostickstoffbestimmung* nach DUMAS-PREGL dadurch erreicht werden, daß man die Kupfer-schicht im Verbrennungsrohr auf das Vierfache ihrer früheren Länge vergrößert. Man kann dann den Stickstoff mit einem sehr raschen CO₂-Strom in das Nitrometer übertreiben, ohne daß die Vollständigkeit der Reduktion der Stickoxyde gefährdet wird. Die neue Rohrfüllung besteht (von rückwärts nach vorn) aus 10 cm CuO, 16 cm metallischem Kupfer, 10 cm CuO (dieser Teil der Rohrfüllung liegt bis auf die Hälfte der erstgenannten CuO-Schicht in dem auf 725–750° C geheizten elektrischen Ofen). Außerhalb des Ofens folgen etwa 8 cm CuO, 4 cm Gemisch von CuO-Pulver und Probe und schließlich 6 cm CuO. Kupferoxyd wird in Drahtform (10–11 mm lang, 3–4 mm stark), das metallische Kupfer als Netz oder Draht angewendet. Der Rohrteil außerhalb des elektrischen Ofens wird durch einen Brenner erhitzt, der mit Motor automatisch weiterbewegt wird. Die Bestimmung ist in 35 min beendet, während man nach der Arbeitsweise von PREGL eine Stunde benötigt.

A. KURTENACKER.

Bei der *mikroanalytischen Stickstoffbestimmung durch Hydrierung organischer Substanzen* wird eine Verharzung des Katalysators und eine Kohleabscheidung auf demselben nach Versuchen von N. E. GELMAN und M. O. KORŠUN⁴ vermieden, wenn man die zu untersuchende Substanz vorher in Wasserstoffatmosphäre thermisch zersetzt und anschließend die Zersetzungsprodukte mit einem Wasserstoffüberschuß über den erhitzten Katalysator leitet. Platin- und Palladiumkatalysatoren geben zu niedrige Werte. Gut übereinstimmende Ergebnisse werden mit Nickel- und Eisenkatalysatoren erhalten. Der Eisenkatalysator wird aus Eisen-nitrat hergestellt, welches zunächst durch Erhitzen zersetzt und anschließend mit Wasserstoff bei 475–500° reduziert wird.

Die Zersetzung der Substanz wird bei einer Wasserstoffgeschwindigkeit von 30–50 ml/min durchgeführt. Die Einwaage beträgt 3–5 mg; die Katalysatortemperatur bei Nickel 300–340°, bei Eisen 280–425°. Das bei der Hydrierung gebildete Ammoniak wird in einer titrierten 0,02 n Kaliumbijdodatlösung aufgefangen.

¹ Chem. Ing. Techn. **22**, 128 (1950).

² Vgl. diese Z. **131**, 292 (1950).

³ Analyst (Lond.) **75**, 264 (1950).

⁴ Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Ber. Akad. Wiss. USSR) **72**, 895 (1950).

Der Überschuß der Absorptionslösung wird jodometrisch nach Zugabe von Kaliumjodid durch Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Natriumthiosulfat bestimmt: $6 \text{ KH}(\text{JO}_3)_2 + 5 \text{ KJ} = 11 \text{ KJO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ J}_2$. Der Äquivalenzpunkt ist bei jodometrischer Titration schärfer als bei der acidimetrischen Methode, wodurch genauere Resultate erhalten werden können.

Eine destruktive Hydrierung ohne Katalysator gibt keine quantitative Überführung des Stickstoffes in Ammoniak. A. TROFIMOW.

P. L. KIRK¹ schildert an Hand der Literatur die verschiedenen Modifikationen der KJELDAHL-Methode zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. Er weist auf den Einfluß der Mengen Schwefelsäure und des Katalysators im Verhältnis zur Probenmenge hin; Quecksilber ist der wirksamste Katalysator für den Aufschluß von Proteinen und kann durch Selen nur unzureichend ersetzt werden. Oxydationsmittel sind, ausgenommen Wasserstoffperoxyd, nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen. Ebenso ist die Dauer des Aufschlusses von Bedeutung. Besonders besprochen werden die Mikroverfahren und die hierzu benötigten Geräte.

Die neueste Entwicklung verzeichnet man auf dem Gebiet der Ultramikroanalytik; das Verfahren von E. R. TOMPKINS und P. L. KIRK² hat eine Empfindlichkeit von etwa $0,01 \mu\text{g}$, doch wendet man es nicht für weniger als $0,5 \mu\text{g}$ Gesamtstickstoff an. Das hierzu erforderliche Gerät ist abgebildet; es besteht aus einem zwiebel förmigen Gefäß mit einer röhrenartigen Erweiterung, in der der Aufschluß stattfindet. Beim Arbeiten unter normalem Druck wird das Kölbchen mit Gummi — sonst mit Glasstopfen verschlossen. Der Aufschluß wird mit $0,1 \text{ ml } 50 \text{ Vol. -\%iger}$ Schwefelsäure mit wenig Kupferselenit durchgeführt. Man neutralisiert durch Unterschichten mit Natriumhydroxyd. In einem Schälchen, das aus dem Ende eines Glasstabs geformt ist, den man am Stopfen befestigt, werden 50λ ($1 \lambda = 0,001 \text{ ml}$) Standardsäurelösung untergebracht. Zur Verhinderung des Ausschüttens versieht man den Schälchenrand mit Vaseline. Nach Verschließen des Kölbchens vermischt man Lauge und Aufschlußlösung und wäscht dabei die Glaswandungen ab. Nach 3 Std ist das Ammoniak vollkommen in den Säuretropfen diffundiert. Der Säureüberschuß wird mit Lauge gleicher Normalität aus einer Capillarbürette mit einer Genauigkeit von $0,02 \lambda$ zurücktitriert. Die Methode ist bis auf 1% genau, $0,5 \mu\text{g}$ Ammoniak-Stickstoff sind erfaßbar. Die Vorzüge dieser Methode sind Einfachheit der Durchführung, ausreichende Schnelligkeit und Genauigkeit. Insbesondere zur Untersuchung winziger biologischer Systeme, vielleicht sogar lebender Zellen, ist die Methode geeignet.

E. SCHULEK und G. FÓTI³ empfehlen ebenfalls ein Mikrogrammverfahren zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL. Man kommt dabei ohne vorgelegte Säure beim Destillieren aus. Das carbonatfreie Destillat wird mit $0,004$ oder $0,002 \text{ n}$ Säure titriert, wobei — wegen Verschiebung der Äquivalenzpunkte in verschiedenen verdünnten Ammoniaklösungen — bis zu $100 \mu\text{g N}$ Na-alizarinsulfonat und über $100 \mu\text{g N}$ Methylrot als Indikatoren verwendet werden. Die Genauigkeit ist hinreichend, wie durch Analysen bekannter NH_3 -Lösungen sowie von Edestin, Casein, Gliddin, salzsaurem Chinin, Taurin und salzsaurem Papaverin belegt wird.

Zur Destillation bewährte sich ein von E. SCHULEK gebautes Gerät (Abb. 1, S. 296). Man kann $0,5 \mu\text{g N}$ als NH_3 mit Sicherheit in $2\text{--}3 \text{ ml}$ Wasser abdestillieren, bis zu $300 \mu\text{g}$ in $4\text{--}5 \text{ ml}$ Wasser. Der Überschuß an Lauge im Destillationskolben beträgt 2 Tropfen n Natronlauge. Um Kohlensäure auszuschließen versetzt man die etwa $20\text{--}40 \text{ ml}$ betragende neutrale Lösung mit 1 Tropfen Methylrot-Lösung ($0,1\%$),

¹ Analytic Chemistry **22**, 354 (1950).

² J. of biol. Chem. **142**, 477 (1942).

³ Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 665 (1949).

dann mit 1 Tropfen *n* Schwefelsäure, worauf der KJELDAHL-Kolben fest mittels Glasschliff mit dem Destillieraufsatz zu verbinden ist. Der Glasschliff wird mit wenig Vaseline geschmiert. Das Ausflußrohr ist vorher mit ausgekochtem destilliertem Wasser zu füllen; zur Vermeidung des Siedeverzugs gibt man zur Lösung etwas Bimssteinpulver (Korngröße 1 mm). Als Vorlage verwendet man mit Schliff versehene, mit ausgekochtem destilliertem Wasser ausgespülte Tuberkulinfläschchen, die 1 Tropfen Indikator-Lösung enthalten. Die Destillation erfolgt mittels Mikrobrenner. Man destilliert zunächst die saure Lösung,

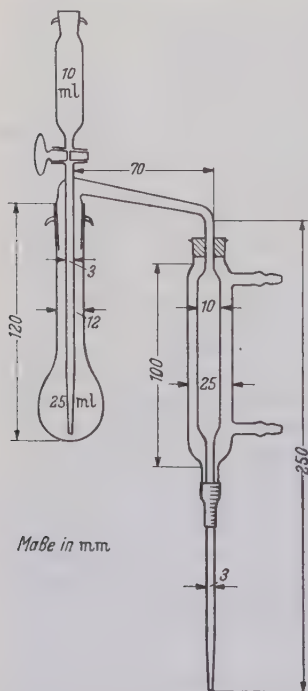


Abb. 1. Apparat zur Mikrostickstoffbestimmung nach SCHULCK u. FÓTI.

wechselt die Vorlage, nachdem 3–4 ml Wasser übergegangen sind und setzt die Destillation fort. Bei richtigem Arbeiten ändert sich dann die Indikatorfarbe durch neue 2 ml Destillat nicht mehr. Nun fügt man 3 Tropfen *n* Natronlauge und 3 ml ausgekochtes Wasser in den Trichter und läßt, ohne Unterbrechung der Destillation, zur Reaktionslösung soviel aus dem Trichter zufließen, bis die Flüssigkeit im Kölbchen gelb gefärbt ist. Das Kühlrohr muß bis zum Boden der Vorlage reichen. Wenn das Destillat 3–4 ml beträgt, so wechselt man die Vorlage, die neue enthält den gleichen Indikator wie die erste. Bei richtigem Arbeiten darf sich hier — wie oben — die Indikatorfarbe nicht ändern. Das 2. Destillat dient als Vergleichslösung bei der Titration.

Der Gesamtverlauf der neuen Arbeitsweise sieht vor: Einwaage des getrockneten Untersuchungsmaterials auf einer Mikrowaage. Bereitung einer Stammlösung, von der 1 ml etwa 50–100 μg N entspricht. Eiweißstoffe lösen sich in wenig 50% iger Schwefelsäure, andere Stoffe in konzentrierter, ammoniakfreier Säure, die dann mit Wasser verdünnt wird. In den Aufschlußkolben kommen 1 ml dieser Stammlösungen, 0,5–1,0 ml konzentrierte Schwefelsäure und 20–30 mg Selen-Reaktionsgemisch von E. MERCK. Man kocht bis zum Auftreten der schweren Säuredämpfe. Dann beläßt man in ruhigem Sieden, bis die Lösung klar

H. FREYTAG.

R. M. SILVERSTEIN und R. PERTHEL JR.¹ geben drei Verbesserungen für Mikro-KJELDAHL-Bestimmungen an. Die erste betrifft das Anbringen eines Glaskugelsperrventils, um das Zurücksaugen von Destillat in den Kochkolben oder von Material in den Dampferzeuger, z. B. am Apparat von P. L. KIRK², zu verhindern. Der Spielraum der Kugel wird durch nach innen vorstehende Nasen auf 2 mm begrenzt. — Durch die zweite Änderung soll eine bessere Absorption des Destillats

¹ Analytic. Chemistry **22**, 949 (1950).

² Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 223 (1936); vgl. diese Z. **113**, 440 (1938).

in der Flüssigkeit der Vorlage erreicht werden. Zu diesem Zwecke ist die Ablaufröhre am Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, die von fünf 1 mm weiten Löchern durchbohrt ist. Sie wird in eine 20 mm weite und 150 mm hohe Proberöhre tief eingesenkt, die 5 ml 2%ige Borsäure-Lösung enthält. Man destilliert bis zu einem definierten Volumen (Marke an der vorgelegten Röhre) bei eingetauchter Ablaufröhre, z. B. 8 ml und nur die letzten 2 ml destilliert man bei herausgezogener Ablaufröhre. Zur Titration überträgt man das Destillat in ein geeignetes Gefäß, spült zweimal mit je 1 ml Wasser nach und füllt auf 17 ml auf. — Drittens wird ein vereinfachtes Titrationsverfahren angegeben, bei dem die Borsäurelösung mit Kaliumbijdodatlösung titriert wird. Da Kaliumbijdodat sowohl Ursubstanz wie starke Säure ist, erspart man die Titerstellung. 2%ige Borsäure-Lösung wird mit soviel Mischindikator Bromkresolgrün-Methylrot versetzt, daß eine schwache Rotfärbung entsteht; dann werden 5 ml mit Wasser auf 17 ml verdünnt. Weitere 5 ml der unverdünnten Lösung werden in die Vorlage pipettiert und die Destillation wie oben angegeben, ausgeführt. Man titriert mit 0,01 n Kaliumbijdodatlösung. Der Endpunkt wird durch Vergleich mit der gleichen Menge Borsäure-Indikator-Gemisch enthaltenden und auf 17 ml verdünnten Ausgangslösung bestimmt.

Die *Modifikation der KJELDAHL-Methode* von D. C. BECHER¹ leidet bei Anwendung nicht genügend reiner Chemikalien an Ungenauigkeiten, zu deren Ausschaltung E. MÖHLAU² einzelne Angaben macht.

Die zur Absorption des Ammoniaks bestimmte 2%ige Borsäure-Lösung reagiert mitunter deutlich alkalisch. Man titriert sie unter Verwendung des Mischindikators, der in 100 ml 95%igem Alkohol 0,1 g Methylrot und 0,05 g Methylenblau enthält, mit 0,01 n Schwefelsäure auf graublau; der Umschlag verläuft von pH 5,6 (hellgrün) über pH 5,4 (grau) nach pH 5,2 (weinrot). — In einem Blindversuch prüft man alle zum Aufschluß benutzten Chemikalien, z. B. ein Gemisch von 3 ml destilliertem Wasser, 2 ml Trichloressigsäure, 1 ml konzentrierter Schwefelsäure mit je einer Messerspitze Kupfersulfat und Kaliumsulfat. Das Ganze wird in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit zweimal 10 ml destilliertem Wasser quantitativ in den PARNAS-Apparat übergespült und mit 5 ml 33%iger Kalilauge innerhalb 20 min in 5 ml 2%ige neutrale Borsäure-Lösung, die 2 Tropfen Mischindikator enthält, überdestilliert. Man titriert mit 0,01 n Schwefelsäure auf Weinrot. Die Blindwerte der Aufschlußchemikalien sowie der Borsäure werden danach beim Hauptversuch in Abrechnung gebracht, bis auf einen Rest von 0,50 ml 0,01 n Schwefelsäure, der als normaler Blindwert anzusehen ist.

J. BLOM and BIRGIT SCHWARZ³ verwenden zur *direkten Ammoniakbestimmung bei KJELDAHL-Destillationen* Nickelammoniumsulfatlösung als Vorlage. Das in Form von Ammin absorbierte Ammoniak wird schließlich mit Säure unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert. Das Verfahren liefert nach Angabe der Autoren genauere Resultate als die Arbeitsweise von L. W. WINKLER⁴ mit Borsäurelösung als Absorptionsflüssigkeit.

Auf 1 mval Ammoniak in etwa 130 ml Wasser verwendet man als Vorlage 20 ml 0,2 m Lösung von $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bei größeren Ammoniakmengen entsprechend mehr. Zur scharfen Endpunktfeststellung eignet sich neben Methylrot als Indikatorlösung besonders eine Mischung von Methylrot und Methylenblau. Der Nickelkomplex verdient den Vorzug vor den Komplexen aus Cu-, Zn-, Co- oder Cd-Salzen.

H. ZELLNER.

¹ Wiener klin. Wochschr. Nr. 40 (1936).

² Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. 89, 105 (1950).

³ Acta Chem. Scand. (Københ.) 3, 1439 (1949).

⁴ Z. angew. Chem. 26, 231 (1913).

J. BOUMANN¹ beschäftigte sich eingehend mit der *KJELDAHL-Methode zur Stickstoffbestimmung in Eiweiß*. Er verwendete in allen Fällen Casein in einer Menge von 30–33 mg, wog es auf Zigarettenpapier ab und schloß es auch mit diesem auf. Für die Wasserdampfdestillation des gebildeten Ammoniaks zog er die Apparatur von E. NOYONS² heran (Abb. 1). In umfangreichen Reihenversuchen erwies sich ihm als günstigste Aufschlußflüssigkeit für seine Eiweißmengen ein Gemisch von 1,5 ml H_2SO_4 und 1 g K_2SO_4 . Quecksilberoxyd in einer Menge von 70 mg war als Katalysator am wirksamsten. Kupfer in Form von Kupfersulfat lieferte ähnliche Resultate. Mit Selen wurden nur bei Mengen von 1–5 mg theoretische Werte erhalten, während bei höheren Selengegaben Stickstoffverluste auftraten. Bei einer Temperatur, bei der das angegebene Gemisch gerade kocht, war eine Erhitzungszeit von 2 Std ausreichend, während die Destruktionszeit (bis zum Farbloswerden des Reaktionsgemisches) geringer war (10–20 min). Ob zum Auffangen des übergehenden Ammoniaks eingestellte Salzsäure oder 4%ige Borsäurelösung benutzt wurde, war ohne Einfluß auf die Ergebnisse; jedoch entschloß sich der Verfasser für letztere Arbeitsweise, da bei ihr die Verwendung einer eingestellten Lösung nicht notwendig ist. L. ACKER.

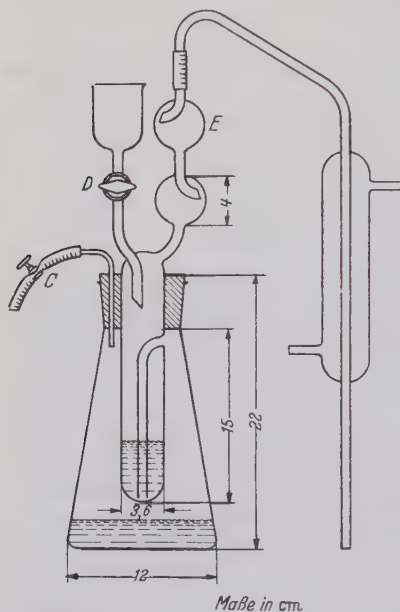


Abb. 1. Stickstoffbestimmungsapparat von NOYONS.

phors erfolgt stets nach der molybdophosphat-alkalimetrischen Methode des A.O.A.C.⁴.

Aufschluß mit Jodwasserstoffsäure: In einen 500 ml-KJELDAHL-Kolben mit 30 ml konzentrierter Jodwasserstoffsäure ($D = 1,7$) und einigen Siedesteinchen bringt man eine Einwaage von 0,25–0,30 g des organischen Phosphats, befestigt den Wasserkühler und erhitzt zum Sieden. Die Einwirkungsdauer ist von der Art des Phosphats abhängig. Hexaäthyl-, Monoäthyl-, Triäthyl- und Tetraäthylpyrophosphat benötigen 5 min, das Tributyoxyäthylphosphat erfordert 15 min, Vatopon (50% Tetraäthylphosphat in organischem Lösungsmittel mit Emulgator) 6 Std, Triphenylphosphat 12 Std, Tri-o-kresyl- 4, Tri-m-kresyl- 3, Tri-p-kresyl- 5,

¹ Chem. Weekbl. **45**, 655 (1949).

² Chem. Weekbl. **34**, 76 (1937).

³ Analytic Chemistry **22**, 294 (1950).

⁴ Assoc. Offic. Agr. Chemists, "Official and Tentative Methods of Analysis", 1945, S. 22.

Trikresyl- 7 und Tri-o-phenyl-phenylphosphat 11 Tage. Zur Beendung wäscht man den Kühler mit destilliertem Wasser und verdünnt auf 100 ml. Zur Vermeidung von späteren Störungen zerstört man die Jodwasserstoffsäure durch vorsichtige Zugabe von 30 ml konzentrierter Salpetersäure unter Umschwenken des Kolbens. Man erwärmt zur raschen Entfernung der Stickoxyde und des ausgefallenen Jods leicht und konzentriert kochend zur Beseitigung der letzten Jodspuren auf 100 ml, überträgt in einen 250 ml-Meßkolben und verdünnt zur Marke. Die aliphatischen Phosphate liefern farblose, die aromatischen hellgrüne bis hellorangefarbene Lösungen. Sind 30—60% Phosphor zu erwarten, verwendet man 25 ml Stammlösung, unterhalb 30% 50 ml zur Phosphor-Bestimmung. In die Lösung wirft man ein kleines Stückchen Lackmuspapier, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, kühlt und säuert mit Salpetersäure gerade an.

Aufschluß durch katalytische Oxydation: In den 500 ml-KJELDAHL-Kolben, der 5 ml des Oxydationsgemisches enthält (35 g Natriummolybdatdihydrat in 150 ml Wasser gelöst und mit 150 ml konzentrierter Schwefelsäure und 200 ml konzentrierter Perchlorsäure versetzt), wägt man 0,25—0,30 g des Phosphats ein, fügt 10 ml konzentrierte Salpetersäure sowie Siedesteinchen zu. Man kocht 15 min, versetzt mit 2 ml Perchlorsäure und setzt das Kochen bis zur Entwicklung dichter weißer Dämpfe während 1 min fort, was zusätzlich 15 min erfordert. Man überträgt in einen 250 ml-Meßkolben, verdünnt zur Marke und filtriert zur Entfernung der Siedesteinchen durch einen GOOCH-Tiegel. Die Standardabweichung vom Mittelwert beträgt nach erstem Verfahren 0,2% für aliphatische, 0,4% für aromatische Phosphate. Nach dem zweiten Verfahren stimmen die Werte bis auf 0,1—0,2% vom Mittel überein für alle Phosphate. Die Standardabweichung beträgt für aliphatische 0,3%, für aromatische Phosphate 0,1%.

H. FREYTAG.

Schwefel. Zur *Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen* beschreiben G. L. STRAGAND und H. W. SAFFORD¹ eine einfache gravimetrische Methode, die darin besteht, daß man die Probe im Sauerstoffstrom an Platin als Katalysator verbrennt, das entwickelte SO_3 an einem gewogenen Silbernetz bindet und die Gewichtszunahme feststellt. In Anwesenheit von Halogenen (außer Fluor) ist eine geringfügige Änderung der Arbeitsweise notwendig. Stickstoff stört nicht, für fluorhaltige Stoffe ist das Verfahren nicht anwendbar. Proben von weniger als 10% bis zu 100% Schwefel können nach dieser Methode analysiert werden.

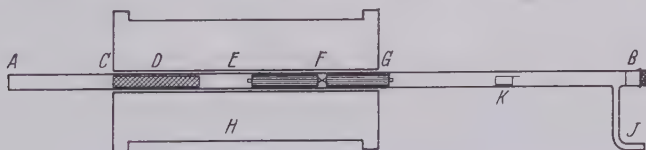


Abb. 1. Verbrennungsapparat nach STRAGAND und SAFFORD.

Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff geht mit einer Geschwindigkeit von etwa 5—10 ml je min durch einen Druckregulator, hierauf durch ein Trockenrohr mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat und schließlich durch einen Blasen-zähler mit 5%iger Natriumhydroxydlösung in den Seitenarm des ungefähr 48 cm langen Verbrennungsrohres AB (Abb. 1). Das Ende B ist durch einen Stopfen verschlossen, außer bei Einführung des Platinschiffchens K, während das Ende A offen ist. Der Mikroofen H wird elektrisch geheizt. Der Abstand GB beträgt 20 cm. D ist eine Silbernetz-Rolle von 6—7 cm Länge mit einem Gewicht von 5—6 g. Die

¹ Analytic Chemistry 21, 625 (1949).

beiden Platinkontakte bei *EFG* sind so angebracht, daß das Ende von *FG* 1 cm über das Ende des Ofens hinausragt. Das Silbernetz soll vor dem Benutzen kurz mit verdünnter Salpetersäure, dann mehrmals mit destilliertem Wasser und Alkohol und Äther gewaschen werden. Bei *E* soll eine Verbrennungstemperatur von 650°C herrschen. Für eine Verbrennung wird, nachdem der Ofen auf die normale Verbrennungstemperatur gebracht ist, die gewogene Silberrolle an ihren Platz gebracht. Dann wird eine Probe von 3–5 mg im Platinschiffchen eingewogen und der Sauerstoffstrom angestellt. Die Zeit für die Verbrennung hängt von der Zusammensetzung der Probe ab, im allgemeinen reichen 15 min aus. Nach dem Abkühlen wird das Silbernetz gewogen. Die Gewichtszunahme, multipliziert mit dem Faktor 0,3337, gibt die Gewichtsmenge Schwefel in der eingewogenen Probe. Bei Gegenwart von Chlor, Brom und Jod kann die Anfangswägung wegfallen. Das Silbernetz wird in diesem Falle nach der Verbrennung gewogen, in ein Becherglas gebracht und zur Entfernung des Silbersulfats 5 min lang mit kochendem Wasser behandelt. Nach Waschen mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen wird gewogen. Der Gewichtsverlust, multipliziert mit 0,1028 gibt die Menge Schwefel in der Analysesubstanz. Zur Reinigung des Silbernetzes von Silberchlorid behandelt man das Netz mit heißem 10%igem Ammoniakwasser; für größere Mengen Silberbromid und -jodid wird heiße 10%ige Natriumthiosulfatlösung benutzt. Die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 0,06%. G. FELDMANN.

W. ZIMMERMANN¹ berichtet über einen weiteren Fortschritt² bei der *mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels* in organischen und anorganischen Substanzen, wobei der Verfasser angibt, daß die bei der Titration des Cadmiumsulfids bisher benutzte Bremscapillare fortfällt und daß man nach beendeter Destillation den Inhalt der Vorlage ohne besondere Vorsichtsmaßnahme in eine in einem ERLLENMEYER-Kolben befindliche, nicht angesäuerte, während der Destillation vorbereitete Jodid-Jodatlösung (etwa 8 ml, 0,02 n Jodatlösung + 2 ml 10% KJ-Lösung) einlaufen läßt. Nach sorgfältiger Reinigung der Vorlage und des Einleitrohres mit 0,5–1 ml Jodid-Jodat-Lösung unter Zusatz von verdünnter Salzsäure (1 : 1) und Zufügen der Waschflüssigkeit zum Inhalt des ERLLENMEYERS wird die Rücktitration der Jodlösung vorgenommen. Es wurde im Verlauf der Versuche festgestellt, daß die in der Literatur beschriebene teilweise Oxydation von H_2S und Sulfiden zu H_2SO_4 durch Jodat-Lösungen für den vorliegenden Fall — H_2S liegt als schwer lösliches CdS in natriumacetathaltiger, stark gepufferter Lösung vor — nicht zutrifft. F. MEYER-WILDHAGEN.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefel teilt W. KIRSTEN³ in einer vorläufigen Mitteilung mit. Organische Verbindungen werden danach im O_2 -Strom verbrannt und das gewonnene Gasgemisch wird mit H_2 reduziert. Aus Schwefeloxiden entsteht H_2S und in geringer Menge auch elementarer Schwefel. Die in starker Lauge durch Absorption gebildeten Sulfide und Polysulfide titriert man mit Hypochlorit. Wegen der Bildung von elementarem Schwefel ergeben sich um etwa 2% zu niedrige Resultate. Der Fehler ist aber kleiner als bei anderen Methoden der Schwefelbestimmung, er ist außerdem konstant und kann daher leicht korrigiert werden. Kleine Mengen Phosphor stören nicht. Wenn man das Verfahren zur Untersuchung anorganischer Sulfate anwendet, die mit P_2O_5 zersetzt werden, kommen viel Phosphoroxye in die Gase. Diese großen Phosphormengen können Störungen verursachen. H. FREYTAG.

¹ Mikrochemie (Wien) **35**, 80 (1950).

² Vorhergehende Mitteilungen vgl. W. ZIMMERMANN, Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946).

³ Mikrochemie (Wien) **35**, 174 (1950).

Halogene. Ein von J. D. JUDAH¹ angegebenes Verfahren zur Mikro- und Ultramikrobestimmung von *Chlor* beruht auf der Messung der Intensität der Blaufärbung einer Jodstärke-Lösung, die durch Freiwerden von Jod aus KJ durch bei der Oxydation der organischen Substanz entwickeltes Chlor entsteht. In bestimmten Fällen ist auch Titration möglich. Das Verfahren dient vor allem zur Bestimmung von *DDT* und *Di-(p-chlorphenyl)-essigsäure (DDA)* in Geweben.

Die benutzte *Apparatur* (vgl. Abb. 1) ist der von M. K. KRAINICK und H. G. ZACHERL² ähnlich. Sie ist gänzlich aus Pyrex-Glas gebaut. Im Reaktionsgefäß (*A*) wird die Oxydation der Substanz ausgeführt. Über den Tropftrichter *B* ist *A* mit dem Absorber *C* verbunden, der nur bei der Cl-Bestimmung in Geweben erforderlich ist. Er entfernt SO_2 , das sich bei der Reaktion entwickelt, mittels eines Gemisches von 2 Vol. gesättigter KMnO_4 -Lösung und 1 Vol. Schwefelsäure (50 ml/100 ml). Bei *E* wird aus einer Stahlflasche gereinigter Stickstoff eingeleitet. Die Druckschwankungen werden durch die Capillaren in *C* und *D* ausgeglichen.

Als *Oxydationsmittel* dient nitratfreies Ag-dichromat, dessen Herstellung beschrieben wird.

Mikrobestimmung des Chlors (10–120 $\mu\text{g Cl}$): Die zu untersuchende Substanz wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und die Lösung im Reaktionsgefäß *A* unter Evakuieren sorgfältig abgedampft. Spuren Lösungsmittel bewirken zu heftige Reaktion und Fehlergebnisse. Der Absorber *C* wird nicht benutzt. Zur Oxydation nimmt man 0,5–1,0 g Ag-dichromat. Absorber *D* enthält 5 ml KJ-Lösung (5 g KJ in 100 ml Wasser, das frisch über $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 2 mal destilliert wurde). Der Wasserspiegel reicht bis zur Absorberschulter. Man läßt 8 ml reinste konzentrierte Schwefelsäure (lichtgeschützt aufbewahrt und mit Ag-dichromat von reduzierenden Stoffen befreit) aus dem Tropftrichter *B* laufen. Das Stickstoff-Gas strömt mit 10 ml/min ein. Man erhitzt das Gefäß *A* im Glycerinbad auf 110°C , setzt das Einleiten des Gases 30 min nach Erreichung der Badtemperatur fort. Entspricht das freigesetzte Jod mehr als

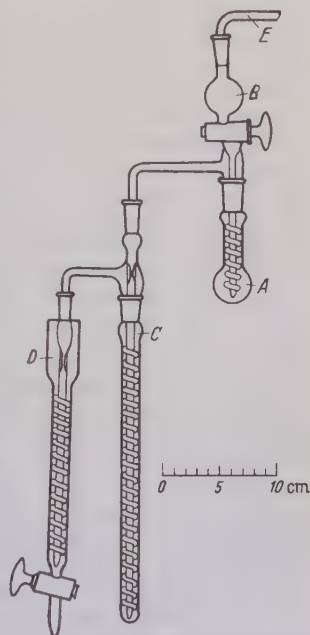


Abb. 1. Gerät zur Chlorbestimmung nach J. D. JUDAH.

100 $\mu\text{g Cl}$, so titriert man mit 0,005 n Thiosulfat-Lösung. — Zur Colorimetrie wird der Inhalt des Absorbers vollständig in einen Meßkolben (25 ml bei 1–25 μg , 50 ml bei 25–50 μg und 100 ml bei 50–100 $\mu\text{g Cl}$) gebracht, der fast zur Marke mit Wasser gefüllt ist, und mit 0,5 ml Stärkelösung (1 g/100 ml) versetzt. Man füllt auf, mischt gut durch, läßt 10 min bei 25°C stehen und mißt die Blaufärbung im lichtelektrischen Colorimeter in 2 cm-Küvetten mit ILFORD-Rotfilter Nr. 204. Die benötigten Eichkurven werden für jede Stammlösung mit einer Vergleichssubstanz gewonnen und durch parallele Ablesungen an einer Vergleichsjodlösung überprüft.

Ultramikrobestimmung (0,0–1,0 $\mu\text{g Cl}$): Die Substanz wird, wie vor beschrieben, behandelt. Zur Oxydation verwendet man 250–500 mg Ag-dichromat mit 5–8 ml

¹ Biochemic. J. 45, 60 (1949).

² Vgl. F. PREGU. H. ROTH: „Quantitative Organic Micro-Analysis“, London 1937.

Schwefelsäure. Nach 30 min langem Durchleiten von Stickstoff wird die Absorberflüssigkeit mit 2maligem Nachwaschen mit Wasser in einen kleinen Scheidetrichter übergespült. Die Extraktion des Jods erfolgt mit einem Gemisch von 45 Vol. Petroläther (40—60° C, mit konz. Schwefelsäure und Wasser 6mal gewaschen, getrocknet und destilliert) und 55 Vol. n-Butanol (handelsüblicher Reinheit, kalt aufbewahrt, nicht älter als 1 Monat). Die Petroläther-Butanol-Schicht wird in einen zweiten Scheidetrichter übertragen und die wäßrige Schicht nochmals mit dem Lösungsmittelgemisch ausgeschüttelt. Gewöhnlich ist die letzte Ausschüttlung trübe. Man klärt sie mit gesättigter Na_2SO_4 -Lösung und wiederholt 7mal die Waschungen unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit Wasser und Na_2SO_4 -Lösung. Das Jod wird in Jodid durch Zugabe von 0,5 ml molarer K_2CO_3 - und 0,5 ml molarer Na-metabisulfit-Lösung übergeführt. Beide Schichten werden gemischt und getrennt. Die wäßrige Schicht wird in einen kleinen Kolben gebracht und mit 2 weiteren Portionen Waschwasser von je 1 ml vereint. Die jodidhaltige Lösung erhitzt man auf siedendem Wasserbad 30 min lang, überträgt auf ein Wasserbad von 80° C, fügt 6 Tropfen 8 n Schwefelsäure längs der Kolbenwand zu und stellt für 4 min auf das Wasserbad zurück. Die Rosafärbung muß bestehenbleiben. Nun versetzt man unter Schütteln bis zur Farblosigkeit mit 0,75 n NaNO_2 -Lösung. Die Wandungen spült man rasch mit Wasser ab und fügt 3 Tropfen 5 molarer Harnstofflösung zu. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wird 30 min fortgesetzt und der Kolben dann in Eis gekühlt. Nach Abkühlung überträgt man die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 0,5 ml der Stärkelösung hinzu, dann Wasser bis nahe der Marke, 0,5 ml KJ-Lösung (1 g/100 ml) und füllt mit Wasser auf. Die Blaufärbung wird binnen 5 min bei 25° C entwickelt.

Ultramikrobestimmung von Cl in DDT (und NaCl): Die DDT-Lösung wird im Oxydationskolben vom Lösungsmittel befreit, mit 0,1 n methanolischer KOH-Lösung (das benötigte Methanol wird über Na destilliert, der Cl-Gehalt zur Korrektur bestimmt) versetzt und das Gemisch bei 30° C 30 min lang belassen. Nach Zugabe von wenig Wasser entfernt man im Vakuum das Methanol. Bei kleineren DDT-Mengen als 25 µg verwendet man 0,02 n KOH-Lösung. Sodann fügt man 12—15 ml eines Gemisches von 1 Vol. gesättigter KMnO_4 -Lösung und 1 Vol. Schwefelsäure (25 ml/100 ml) zu und verfährt, ohne zu erhitzen, wie bei Bestimmung des organisch gebundenen Cl.

DDT- und DDA-Bestimmung in Geweben: 1—2 g feuchtes Gewebe (Niere, Hirn, Muskel, Leber) verreibt man mit entwässertem Na_2SO_4 zu feinem Pulver, wobei mit 8 n Schwefelsäure auf pH 2,0 gebracht wird. Das Pulver extrahiert man mit 3 × 35 ml siedendem Äther (über Na destilliert). Jeder Ätheranteil wird nach dem Abkühlen in einen zweiten Kolben filtriert. Die vereinten Filtrate schüttelt man im Scheidetrichter mit 10 ml NaOH-Lösung (10 g/100 ml). Die wäßrige Schicht bringt man in einen zweiten Scheidetrichter, die ätherische wäscht man mit 10 ml Wasser, das man dem alkalischen zufügt. Die vereinten wäßrigen Waschflüssigkeiten schüttelt man mit 10 ml Äther aus und gibt sie in den ersten Scheidetrichter. Die vereinten ätherischen Lösungen wäscht man 2mal mit Wasser und dampft sie ab. Den Rückstand nimmt man mit Aceton (das über wasserfreiem K_4CO_3 destilliert wurde) auf, filtriert und stellt auf 10—20 ml Volumen ein. Die Lösung enthält alles neutrale organische Chlor. Hieraus bestimmt man das organisch gebundene Gesamt-Chlor und das DDT als alkali-labiles Chlor¹. Die Menge des anorganischen, zufällig aus dem Gewebe extrahierten Chlors wird ebenso ermittelt und zur Korrektur der Werte des Gesamt- und alkali-labilen Chlors benutzt. Die vereinten alkalischen Extrakte, die das alkalilösliche organisch gebundene Chlor enthalten, werden auf

¹ F. A.: GUNTHER, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 149 (1945).

pH 2,0 angesäuert und mit gleicher Menge Äther kräftig ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird eingedampft, filtriert und Teile des Filtrats zur Bestimmung des Gesamt- und anorganischen Chlors genommen. Die Menge des alkalilöslichen organischen Chlors ergibt sich aus der Differenz.

O. MICHEL und G. DELTOUR¹ arbeiteten in Anlehnung an das Verfahren von TH. LEIPERT und O. WATZLAWEK² eine Methode zur *Mikrobestimmung von Jod und Brom in jodierten und jodbromierten Proteinen* (Gorgonine und Jodbrom-Casein) aus. Man kann 100–500 μg Jod und 50–500 μg Br mit einem Fehler von etwa $\pm 4\%$ bestimmen, wenn man wie folgt verfährt:

Eine etwa 200 μg Jod entsprechende Einwaage wird im Ni-Tiegel sovielmals mit 1,5 ml einer Na-arsenitlösung (2,5 g As_2O_3 und 40% NaOH in 100 ml) als 100 mg organischer Substanz vorhanden sind, versetzt und schließlich bei Rotglut verascht. Nach Abkühlung nimmt man den weißen Rückstand mit 3 mal je 10 ml warmem, destilliertem Wasser auf und überträgt in einen Dekantierbecher von 100 ml. Hierauf säuert man mit 5 n Schwefelsäure gegen Kongorot an. Sodann fügt man 1 ml einer 5%igen NaNO_2 -Lösung zu. Man extrahiert mit 5, 3 und 2 ml CS_2 , trennt quantitativ durch Dekantieren und Zentrifugieren ab und bestimmt die Intensität der Violettfärbung gegen eine Blindprobe (PULFRICH-Photometer, Filter S 53). Ist Brom neben Jod anwesend, so verfährt man nach LEIPERT und WATZLAWEK nach Aufschluß der Substanz mit 5 n H_2SO_4 durch 12stündiges Erhitzen auf 100° C im zugeschmolzenen Rohr, indem dann in einem aliquoten Teil der Stammlösung die Summe von Brom und Jod und in einem anderen Jod allein nach der vorbeschriebenen Methodik ermittelt wird.

H. FREYTAG.

KARIN PÄÄBO und M. ROTTENBERG³ beschreiben eine *Modifikation der Mikrohalogenbestimmungsmethode* von M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK⁴. Dieses Verfahren besteht im Prinzip darin, daß man die Substanz mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und konz. Schwefelsäure unter Durchleiten von Sauerstoff erhitzt, wobei Chlor und Brom entweichen und in einer gemessenen Menge Natronlauge und Perhydrol unter Bildung von Chlorid bzw. Bromid aufgefangen werden. Der Überschuß an Lauge wird mit Säure zurücktitriert. Nach PÄÄBO und ROTTENBERG ist die acidimetrische Rücktitration bei den in Betracht kommenden hohen Verdünnungen unsicher. Sie wird daher durch das mercurimetrische Titrationsverfahren ersetzt, das außerdem den Vorteil hat, daß man nur eine Maßflüssigkeit braucht.

Das neue Verfahren gibt für halogenierte Kohlenwasserstoffe und halogenierte Fettsäuren, sowie für stickstoffhaltige Substanzen (z. B. Arginin-hydrochlorid) gute Resultate. Für schwefelhaltige Substanzen ist es nicht anwendbar.

Die mercurimetrische Titration erfolgt mit wäßriger 0,01 n Quecksilber(II)-nitratlösung und Diphenylcarbazid als Indikator. Die Titer der Maßflüssigkeit wird gegen entwässertes NaCl eingestellt. Er änderte sich im Laufe eines Monats von 1,015 auf 0,99, während die von W. KIRSTEN⁵ empfohlene alkoholische Quecksilber(II)-nitratlösung viel weniger titerbeständig ist. Etwa 20 ml der nach ZACHERL und KRAINICK erhaltenen Halogenlösung wurden mit 1 ml 7 n Salpetersäure und

¹ Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 1125 (1949).

² Z. physiol. Chem. **226**, 108 (1934); vgl. diese Z. **99**, 236 (1934).

³ Acta chem. scand. (Københ.) **3**, 1444 (1949).

⁴ Mikrochemie **11**, 61 (1932); vgl. diese Z. **97**, 124 (1934).

⁵ Mikrochemie (Wien) **34**, 149 (1949). KIRSTEN schlug die alkoholische Quecksilber(II)-nitratlösung an Stelle der früher verwendeten Quecksilber(II)-acetatlösung vor, weil mit der letzten unscharfe Titrationsendpunkte bei der Bestimmung von Chlor und Brom nach GROTE und KREKELER erhalten wurden.

4 Tropfen 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung versetzt und mit der Quecksilber(II)-nitratlösung zur tiefvioletten Färbung titriert. Der Endpunkt ist scharf.

K. H. LICHTENBERGER.

Bei der von J. GRODSKI¹ empfohlenen Mikromethode zur *Bestimmung von Chlor und Brom in flüchtigen organischen Verbindungen* wird die organische Substanz durch Schmelzen mit Kalium in einem evakuierten Rohr zersetzt². Nach den Beleganalysen, die vorwiegend mit festen Proben durchgeführt wurden, beträgt die mittlere Reproduzierbarkeit mindestens 0,3%, die Präzision der einzelnen Werte mindestens $\pm 0,2\%$.

Zersetzung der organischen Verbindungen: 4—8 mg der organischen Substanz (bei Halbmikrobestimmungen 10—20 mg) werden auf den Boden eines 25 cm langen, 10—11 mm weiten Reagensrohres aus Pyrexglas gebracht. Flüssige Substanzen wägt man in einer Wägecapillare ein und fügt 3 abgetrocknete Kaliumschnitzel von etwa 1 mm³ zu. In Gegenwart von Stickstoff, Schwefel oder bei Halbmikroanalysen nimmt man 2—5 mal soviel Kalium. Das Rohr wird nach der Beschickung möglichst dicht am offenen Ende zu einer dickwandigen Capillare ausgezogen, evakuiert und abgeschmolzen. Nachdem man die Wägecapillare durch Schütteln des Rohres zerbrochen hat, erhitzt man das Rohr in einem vorgeheizten Ofen 15 min auf 400°. Man läßt das Rohr dann ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen außerhalb des Ofens erkalten, wäscht von außen, öffnet, zerstört den Kaliumüberschuß durch 1 ml Alkohol und wäscht die Innenwand mit heißem angesäuertem Wasser. — *Argentometrische Titration:* Man filtriert die Lösung in einen ERLMAYER-Kolben, der bereits 5 ml 0,01 n Kaliumchloridlösung enthält. Das Reaktionsrohr wird mit heißem, mit verdünnter Salpetersäure angesäuertem Wasser gut ausgewaschen. Man bringt die Lösung dann langsam zum Kochen (Siedesteine!), gibt 5 mg Bariumcarbonat hinzu und läßt die saure Lösung 10 min weitersieden, um die im Falle eines Stickstoffgehaltes der Substanz gebildete Blausäure zu entfernen. Enthält die Substanz Schwefel, kocht man zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mindestens 2 Std, wobei man das verdampfte Wasser ersetzt. Darauf gibt man sorgfältig überschüssiges Bariumcarbonat hinzu, bis der ungelöste Rückstand etwa 50 mg beträgt. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 1 ml Indikatorlösung (10 mg Dichlorfluorescein gelöst in 100 ml 60%igem Äthanol + 2,5 ml 0,01 n Natriumhydroxydlösung) und 10 ml Aceton und titriert bei seitlicher Beleuchtung mit 0,01 n Silbernitratlösung. — Nach dieser Methode kann das Chlorid im Mikro-, das Bromid im Halbmikromaßstab bestimmt werden, letzteres jedoch nur, wenn die Analysensubstanz keine anderen säurebildenden Elemente (S, N usw.) enthält. — Die *Silberjodatmethode* gestattet eine mikroanalytische Ermittlung des gebildeten Bromids, dagegen nicht des Chlorids. Die Lösung des Reaktionsrohres wird in ein Becherglas übergeführt, und das Rohr 4 mal mit heißem Wasser gewaschen. Jede Portion des Waschwassers versetzt man solange tropfenweise mit 8,5%iger Phosphorsäure, bis der Indikator nach Gelb umschlägt, und gibt dann nur noch 1 Tropfen Säure zu. Sollte der Umschlag beim Waschen noch nicht erfolgt sein, neutralisiert man anschließend und engt soweit ein, daß 10 ml Lösung etwa 1 mg Chlor oder 2,4 mg Brom enthalten. Die heiße Lösung versetzt man mit 50 mg festem Silberjodat und erhitzt weitere 2 min unter Rühren. Nach dem Abkühlen wird filtriert. Das Becherglas wäscht man mehrmals mit kleinen Mengen 75%igen Äthanols und verdünnt mit Wasser auf 75 ml. Dann gibt man 0,5 g festes Kaliumjodid und 5 ml 6 n Schwefelsäure hinzu und titriert nach 2 min mit 0,04 n Natriumthiosulfatlösung.

H. MESECH.

¹ Analytic. Chemistry **21**, 1551 (1949).

² ELVING, P. J., und W. B. LIGETT: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **14**, 449 (1942); BÜRGER, K.: Angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942).

Über die Anwendung *verschraubbarer Metallbomben*¹ bei der *Elementaranalyse* berichten auf Grund langjähriger Erfahrungen B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN². Als Aufschlußmaterial dient dabei sowohl für die Makro- als auch für die Halbmikro- und Mikroanalyse in Anlehnung an Arbeiten von H. PRINGSHEIM und Mitarbeitern³ ein Gemisch aus Natriumperoxyd, Kaliumnitrat und Rohrzucker (auch feinstpulverisierter, weißer, krystallisierter Rübenzucker kann verwendet werden). Als geeignetstes korrosionsbeständiges Material für die Bombe sind nach einem Vorschlag von F. E. BAEMISCH⁴ Reinnickel empfohlen, das am besten aus Nickelcarbonyl hergestellt wird. Das durch thermische Zersetzung erhaltene Nickelpulver wird zu Stangen gepreßt⁵. Über Abmessung, Halterung, Verschluß, Schutzvorrichtungen und Füllung gibt die reich bebilderte Veröffentlichung Auskunft. Eine Auswahl von Analysenvorschriften beschreibt die Bestimmung von Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor und Selen im makro-, halbmikro- und mikroanalytischen Maßstab, desgl. auch die Makrobestimmung von Silicium in silico-organischen Verbindungen. Das Verfahren vereinigt die Schnelligkeit der Aufschlußmethode nach PRINGSHEIM mit der Sicherheit anderer oxydierender Aufschlußverfahren, die aber umständlicher auszuführen sind.

Die *Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischer Substanz* nach Aufschluß in der Mikrobombe von PARR führt R. LÉVY⁶ potentiometrisch nach einer Variante der klassischen Methode⁷ durch. Hierzu wird der elektromotorischen Kraft (EMK) der Titrierzelle die EMK einer austitrierten Lösung gleicher Art, insbesondere mit gleichem Salzgehalt, entgegengeschaltet. Diese EMK entnimmt der Verfasser nicht unmittelbar einer austitrierten Zelle, sondern er stellt ein für allemal den absoluten Wert der EMK einer austitrierten Zelle potentiometrisch genau fest und schaltet das so eingestellte Potentiometer an Stelle der im Äquivalenzpunkt befindlichen Zelle ein. Die zu untersuchende Lösung wird dann in üblicher Weise mit Silbernitrat titriert, bis das in den Stromkreis eingeschaltete Meßinstrument Stromlosigkeit anzeigt.

Wichtig ist es bei diesen geringen Mengen an Halogenen, daß der Salzfehler in der zu titrierenden und der austitrierten Lösung konstant bleibt. Um dies zu erreichen, muß zum Aufschluß stets die gleiche Menge Peroxyd verwendet werden und das Volumen der Lösung muß im Endpunkt der Titration immer dasselbe sein. Die letzte Bedingung wird erfüllt, wenn man kurz vor dem Endpunkt der Titration

¹ Vgl. z. B. die ASTM-Vorschriften in Department Bulletin Nr. 1390, S. 18, April 1926, Government Printing Office Washington.

² Fortschr. chem. Forschg. **1**, 485—507 (1950). Herausgegeben von F. G. FISCHER, H. W. KOHLSCHÜTTER, KL. SCHÄFER. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950.

³ Über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mit Natriumsuperoxyd. Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 4244 (1903). — Über den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 4267 (1908). — The analysis of organic substances with the help of sodium peroxide. Amer. chem. J. **31**, 386 (1904). — Zum Gebrauch des Natriumsuperoxyds in der Analyse. Z. angew. Chem. **17**, 1454 (1904). — PRINGSHEIM, H., und J. A. GIBSON: Über den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen. Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2459 (1905).

⁴ Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **6**, 352 (1934).

⁵ Hersteller: Vereinigte Deutsche Nickelwerke, Schwerte in Westf

⁶ Compt. rend. **230**, 1958 (1950).

⁷ MÜLLER, E.: Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 6. Aufl., 1942, S. 90; vgl. BELLAMY: Chimie analytique **30**, 82 (1948).

mit destilliertem Wasser auf das einmal festgelegte Volumen auffüllt. Auf diese Weise lassen sich 4—8 mg Chlor mit 0,01 n und 2—3 mg Brom oder Jod mit 0,002 n Silbernitratlösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ (Absolutwert) bestimmen.

A. EICHLER.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Vom 1-Nitro-indandion-(1,3), dem von G. WANAG¹ empfohlenen *Reagens auf anorganische Kationen und organische Basen*, beschreiben B. E. CHRISTENSEN, C. H. WANG, I. W. DAVIES und D. HARRISS² weitere 40 Salze und teilen Schmelzpunktsdaten und Neutralisationsäquivalente von 100 Derivaten mit, von denen allerdings schon vorher eine große Zahl von anderer Seite dargestellt war. Nach diesen Untersuchungen bildet das 2-Nitro-indandion wohl definierte Salze mit einer großen Zahl der verschiedensten basischen Verbindungstypen, mit einfachen und substituierten Aminen, mit Alkaloiden, N-haltigen Heterocyclen, Aminosäuren, Amiden sowie mit Halo-, Azo- und Nitroaminen. Die meisten der Salze sind gefärbt, einige enthalten Krystallwasser. Die Indandionate von 6-Aminohexanol, 2,4-Dimethylchinazolin, Novocain und 1-Tyrosin schieden sich als Öl ab und ließen sich nicht krystallisieren. Die Bestimmung der Neutralisationsäquivalente, ausgeführt nach der Vorschrift von NIEDERL und NIEDERL³, ist nur zur Charakterisierung von Verbindungen des Nitro-indandions mit schwächeren Basen wie Chinolin und Anilin zu verwerten. Die Äquivalentzahlen für Salze stärkerer Basen wie die der Mono-, Di- und Trialkylamine, des Morpholin und Piperidin, weichen erheblich von den theoretischen Werten ab.

Die Darstellung der Salze des 2-Nitro-indandion-(1,3) geschieht durch Zugabe von 150 mg der basischen Substanz, die in möglichst wenig Aceton, Alkohol oder Wasser gelöst sind, zu einer Lösung von 2-Nitro-indandion-(1,3) in Aceton (5 g Nitro-indandion in 150 ml Aceton), wobei ein geringer Überschuß an Nitro-indandion angewendet werden sollte. Salze, die nicht sofort krystallisieren, werden mehrere Stunden gekühlt, dann gewaschen und aus Alkohol, Wasser oder wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Die so dargestellten Salze besitzen entgegen anderer Angaben einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt (Zers.)

K. GAEDE.

Für die Anwendung von Chloramin (Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramids) zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen verschiedener Klassen gibt B. N. AFANAS'EV⁴ brauchbare Arbeitsvorschriften an⁵.

Die Oxydationspotentiale von Chloramin in saurem und neutralem Medium wurden zu 1,52 und 0,92 V bestimmt. Der Titer der Chloraminlösungen ändert sich bei monatelangem Aufbewahren praktisch nicht, desgleichen nicht, wenn eine Lösung eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wird. Zur Indikation des Endpunktes sind meist Methylrot und besonders in alkalischer Lösung Indigocarmin günstiger als Kaliumjodid-Stärke wegen des niedrigen Oxydations-

¹ WANAG, G., u. Mitarb.: Ber. dtsch. chem. Ges. **69** B, 1006 (1936); **70** B, 547 (1937); **75** B, 82 (1942); vgl. diese Z. **113**, 24 (1938).

² Analytic. Chemistry **21**, 1573 (1949).

³ „Organic Quantitative Microanalysis“, 2. Aufl., S. 347, New York 1942.

⁴ Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1271 (1949) (russisch).

⁵ Vgl. dazu KOMAROWSKY, A. S., WERA FEODOROWNA FILONOWA und I. M. KORENMAN: diese Z. **96**, 321 (1934); AFANAS'EV, B.N.: Zavodskaja Laboratorija **15**, 4, 407 (1949); J. prakt. Chem. **17**, 335 (1944) (russisch).

potentials (0,58 V) des Systems J/J^- . Zu den einzelnen Bestimmungsverfahren werden folgende Angaben gemacht: Zur *Bestimmung von Aldehyden* werden zu 25 ml der zu prüfenden Lösung (mit 0,5—1% Aldehyd), 25 ml 10%iger Natronlauge und 3—4 Tropfen Indigocarminlösung zugesetzt und mit 0,1 n Chloraminlösung auf Entfärbung titriert. *Ketone* werden durch Zugabe einer gemessenen Menge Hydrogensulfidlösung und Titration des Überschusses nach 15 min langem Schütteln indirekt bestimmt. *Glucose* wird in alkalischer Lösung zu 1 Mol Essigsäure und 4 Molen Ameisensäure oxydiert. Saccharose stört die Titration von Glucose nicht. 0,025 g *Glycerin* (analog auch *Äthylenglykol* und *Mannit*) werden in 100 ml Wasser gelöst, mit 10 ml Schwefelsäure (1:4) angesäuert und bei 80—90° C langsam mit Chloraminlösung titriert (Indigocarmin). Als Endprodukt der Oxydation entsteht Kohlendioxyd. Analog werden in saurer Lösung *Oxalsäure* zu Kohlendioxyd und *Milchsäure* zu Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert. Die Titration von *Harnstoff* führt in hydrogencarbonathaltiger Lösung zu Kohlendioxyd und Stickstoff. Zu 0,025 g Harnstoff, gelöst in 25 ml Wasser, werden 0,5 g NaHCO_3 zugesetzt und in Gegenwart von Indigocarmin titriert. *Thioharnstoff* wird in saurem Medium zu Kohlendioxyd, Stickstoff und Schwefelsäure oxydiert. Zu 0,25 g Thioharnstoff, in 10 ml Wasser gelöst, werden 5 ml Schwefelsäure (1:1) und 250 ml kochendes Wasser zugegeben und dann titriert. Etwa 0,2 g *Phenylhydrazin* werden mit 60 ml einer Lösung von arseniger Säure 40 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von 60 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und einigen Tropfen Indigocarminlösung titriert. Die Lösung der arsenigen Säure wird durch Auflösen von 125 g Arsentrioxyd in 450 ml Wasser und 150 ml Salzsäure (1,18) unter Erwärmen am Wasserbad, Filtrieren und Auffüllen mit Eisessig zu 1 l hergestellt. *Schwefelwasserstoff* wird nach Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge zu Kaliumxanthogenat mit Chloramin titriert und dabei werden genauere Werte gefunden als nach der analogen jodometrischen Methode. Die Bestimmung von *Xanthogenaten* ist auch in Flotationslösungen von Interesse. 0,4—0,5 g Xanthogenat, in 25 ml Wasser gelöst, werden mit 10 ml 10%iger Essigsäure angesäuert und in Gegenwart von Indigocarmin titriert. Die Oxydation führt unter diesen Bedingungen zu Dixanthogen:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$$

W. ANTONI.

Die elektrometrische Titration von Doppelbindungen organischer Verbindungen behandelt BEN BRAAE¹. Die neue Methode beruht auf der raschen und vollständigen Addition von Brom in Gegenwart von Quecksilbersalz, so daß eine direkte Titration in homogener Phase möglich ist, wobei der Endpunkt elektrometrisch bestimmt wird. Da kein Überschuß an Brom angewandt wird, sind weder Substitutions- noch Oxydationsreaktionen zu befürchten. Das Verfahren hat besondere Bedeutung für die Ermittlung der Jodzahlen von Kohlenwasserstoffen, wie Gasolin, Schmierölen, Schieferölen und Terpentin. Ferner sind keine Vorbestimmungen erforderlich und die Beobachtung des Endpunktes ist von der Eigenfärbung der Lösung unabhängig.

Ausführung: 15 ml Bromwasserstoff (D 1,38), 170 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,19) und 20 g Hg(II)-chlorid werden mit reinem, von oxydierbaren Substanzen freiem Methanol zu 1 l verdünnt. Diese Lösung A ist bezüglich HBr 0,1 n und bezüglich HCl 2 n. Lösung B wird durch Auflösen von 8 g (2,5 ml) Brom in 1 l Tetrachlorkohlenstoff bereitet. Die Lösung ist 0,1 n, sie wird wie üblich mit Kaliumjodid eingestellt. Enthält der Tetrachlorkohlenstoff Schwefel, so ist die Lösung unbeständig. Sie muß übrigens im Dunkeln aufbewahrt und täglich überprüft werden.

¹ Analytic. Chemistry 21, 1461 (1949).

Zur Titration wägt man 1—3 Milliäquivalente einer ungesättigten Verbindung in einen 150 ml-Becher. Ist sie schwer löslich, so fügt man noch Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform zu. Dann pipettiert man 50 ml von Lösung *A* in den Becher und taucht die beiden Elektroden aus 0,5 mm Pt-Draht und den mechanischen Rührer in die Flüssigkeit. Man verbindet mit dem Verstärker. Das Amperemeter wird auf Nullstellung gebracht und nun beginnt man stufenweise mit Lösung *B* zu titrieren. Zu Beginn der Titration setzt man eine Stoppuhr in Gang und liest den Strom zwischen den Elektroden zu Anfang, nach 30, 60, 90 und 120 sec ab. Die Titration ist beendet, wenn der Strom während der Ableseperiode konstant bleibt. Ein Blindversuch erfordert nur 0,1—0,2 ml Lösung *B*.

Bei *Routineanalysen* setzt man in 50 ml Lösung *A* Elektroden und Rührer, legt das Potential an und stellt den Verstärker so ein, daß die Kathodenstrahlröhre eine klare grüne Farbe zeigt. Bei Zugabe einiger Tropfen Lösung *B* weist das magische Auge für etwa 30—60 sec ein grünes Kreuz auf schwarzem Grunde auf. Für die Leertitration benötigt man auch hier 0,1—0,2 ml. Nach Zugabe von etwa 1—3 Milliäquivalenten der ungesättigten Verbindung aus einer Wägepipette verschwindet das grüne Kreuz und das magische Auge zeigt wieder das grüne Feld. Die Pipette wird gewogen und die Titration fortgesetzt, bis das Kreuz wieder erscheint. Es soll 30—60 sec lang sichtbar bleiben. Der Hauptteil der Lösung *B* kann auf einmal zugegeben werden, der Rest vorsichtig, etwa 20 Tropfen je Minute. Die Bromzahl ist so binnen 10 min ermittelt.

Die Ergebnisse wurden mit jenen der HÜBLSchen Methode als der ältesten der konventionellen verglichen. Verbindungen mit zur Carbonylgruppe konjugierten Doppelbindungen, wie Malein- und Zimtsäure, oder Substanzen mit dreifach ungesättigter Bindung, wie Phenylacetylen, reagieren mit Brom zu langsam. Direkte Titration ist daher unmöglich. In solchen Fällen empfehlen sich die Konventionalmethoden. Substitutionsreaktionen lassen sich durch Titration bei niedriger Temperatur (—15° C) verhindern. Beispiele hierfür sind Thiophen und Tetrahydronaphthalin. Bei Styryl-s-mercaptoessigsäure ($C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$) erfolgt jedoch die S-Oxydation so rasch, daß die Ermittlung der Doppelbindung unmöglich ist. Gasolinfraktionen aus schwedischem Schieferöl sind reich an Schwefel und besitzen hohe Jodzahlen. Der S-Gehalt nimmt mit steigendem Siedepunkt ab, ebenso die Jodzahl. Bei niedriger Temperatur wurden niedrigere Jodzahlen als bei Normaltemperatur erhalten und der Endpunkt war schärfer und 2—3 min sichtbar.

H. FREYTAG.

Zur Bestimmung der Doppelbindungen in Styrol, Divinylbenzol und ähnlichen Produkten machen R. P. MARQUARD und E. N. LUCE¹ Gebrauch von der bekannten Additionsreaktion von Quecksilber(II)-salzen, besonders von Quecksilber(II)-acetat mit ungesättigten Verbindungen. Das Quecksilber wird in den entstandenen Additionsverbindungen mit Ammoniumrhodanidlösung titriert. Das Verfahren dient besonders zur Untersuchung von dehydrogeniertem Diäthylbenzol, das zur Herstellung von synthetischem Kautschuk verwandt wird und das außer unzersetztem Diäthylbenzol Divinylbenzol und Äthylvinylbenzol enthält. Die Brom- und Jodmethode der Bestimmung des Unsättigungsgrades haben gegenüber der Quecksilbermethode den Nachteil, daß leicht infolge Substitution falsche Resultate erhalten werden (vgl. jedoch das vorhergehende Referat).

Quecksilber(II)-acetat reagiert mit der Doppelbindung nach der Gleichung:
 $—CH=CH_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = —CHOH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2 + CH_3COOH$.
 Die Umsetzung wird in Gegenwart von 1,4-Dioxan ausgeführt, um die Löslichkeit des Additionsproduktes zu erhöhen. Der Überschuß an Quecksilberacetat wird

¹ Analytic. Chemistry **20**, 751 (1948).

durch Zugabe von Natronlauge und Wasserstoffperoxyd als Quecksilbermetall abgeschieden und dadurch beseitigt. Die Additionsverbindung ist gegenüber Lauge-Wasserstoffperoxyd beständig.

Ausführung: Man bringt 25 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (hergestellt durch Lösen von 44,0 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ in etwa 400 ml Wasser, Zufügen von 5 ml Eisessig und 400 ml 1,4-Dioxan, Verdünnen mit Wasser auf 1 l) in einen 125 ml-ERLENMEYER-Kolben und fügt soviel Probe zu, daß etwa 35–50 ml 0,1 n NH_4SCN -Lösung zur Titration verbraucht werden. Man schüttelt 20 min auf einer Schüttelmaschine, versetzt dann mit 5 ml 4 n Natronlauge und 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, erhitzt zum Sieden, kocht 1 min zur Zersetzung des H_2O_2 -Überschusses, säuert nach dem Abkühlen mit 5 ml Salpetersäure (1:1) an, fügt 2 ml Eisenaunlösung (100 g Salz + 12 ml konz. Salpetersäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) zu und titriert sofort unter Schütteln bis zur Rotfärbung. Die Resultate sind genau. Halogene stören.

In einer neuen Arbeit ersetzen R. P. MARQUARDT und E. N. LUCE¹ das Titrationsverfahren mit Rhodanid durch acidimetrische Bestimmung der bei der Umsetzung gebildeten Essigsäure. Um das überschüssige Quecksilber an der Ausfällung durch Lauge zu hindern, überführt man es durch KJ-Zusatz in K_2HgJ_4 .

Ausführung: Man pipettiert 50 ml der 0,24 n Mercuriacetat-Lösung (38,0 g gelöst in 900 ml Methanol, versetzt mit 2,0 ml Eisessig, ergänzt mit Methanol auf 1 l und filtriert) in eine Flasche mit Schraubverschluß, fügt die Einwaage zu, verschließt dicht, mischt gut und stellt sie in ein Wasserbad von konstanter Temperatur (50° C) 1 Std lang ein. Dann bringt man den Flascheninhalt in einen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben und wäscht mit Methanol nach. Man versetzt die Lösung mit 10 ml Aceton, pipettiert 20,0 ml 0,1 n Natronlauge hinzu, schüttelt gelegentlich, bis alles HgO gelöst ist. Nach Zugabe von 25 ml Kaliumjodid-Lösung (300 g KJ in Wasser, 1,0 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, verdünnt auf 1 Liter, neutral gegen Phenolphthalein) wird gemischt und unter Umrühren mit 20,0 ml 0,65 n Essigsäure versetzt. Nach Zusatz von 20–30 Tropfen Phenolphthalein titriert man unter Schütteln mit 0,1 n Salzsäure bis zum Verschwinden des letzten Restes der Rosafärbung. Im Leerversuch ermittelt man den Verbrauch an Säure ebenfalls. Es sollen etwa 49,0 ml verbraucht werden. Die Differenz zwischen dem ml-Verbrauch im Leer- und Hauptversuch liefert den Wert A. Die Prozente Doppelbindung, gerechnet als Dichlorstyrol, ergeben sich aus der Formel:

$$\text{Gew.}\% \text{ Dichlorstyrol} = \frac{1,73 \times A}{\text{Einwaage}}.$$

Die Methode eignet sich zur Bestimmung fast aller Styrole. Halogenfreie Derivate reagieren mit Quecksilber(II)-acetat schon bei Raumtemperatur binnen wenigen Minuten. Erfolgreich bestimmt werden nach diesem Verfahren Vinyltoluol, Vinylxytol, Äthoxystyrol, Monochlorstyrol und Vinylchlortoluol. α -Methylstyrol ergibt zu niedrige Ergebnisse, vielleicht weil sein Additionsprodukt in Gegenwart von Kaliumjodid in alkalischer Lösung nicht sehr beständig ist. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung des Butadien-Dimeren (4-Vinyl-1-cyclohexen) in 1,3-Butadien entwickelten CHARLES P. HABLITZEL und JAMES L. JEZL² eine Bromierungsmethode. Zunächst wird das Dimere von den flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch rasche Destillation der Butadienprobe getrennt, der Rückstand in Eisessig mit Kaliumbromidbromat-Lösung bromiert und der Bromüberschuß jodometrisch

¹ Analytic. Chemistry **21**, 1194 (1949).

² Analytic. Chemistry **21**, 1049 (1949).

ermittelt. Hieraus lassen sich die Gewichtsprozente des Dimeren berechnen. Inhibitoren, wie tert.-p-Butylcatechol und andere nichtflüchtige Bestandteile stören nicht.

Die Fraktionierung erfolgt mit dem Gerät nach J. L. JEZL und CH. P. HABLITZEL¹. Das Gerät besteht aus einem flachbodigen Kolben *A* (vgl. Abb. 1) mit eingeschliffenem Standardverbindungsstück, an das die kurze, mit Vakuummantel versehene Säule *B* angeschlossen ist. Diese besitzt eine Glasschliffverbindung, einen 125 mm-Teil aus einer Glasschneckenpackung, die der Entfernung des Dimeren dient, und einen kleinen Trockeneisrückflußkühler *C*. Der Dampf tritt bei *D* aus und gelangt durch die Leitung *E* in den Fänger *F*, der sich in einem Trockeneis-Acetonbad (-40°C) *G* befindet. Die Verbindung der Glasleitungsstücke wird durch Neopren

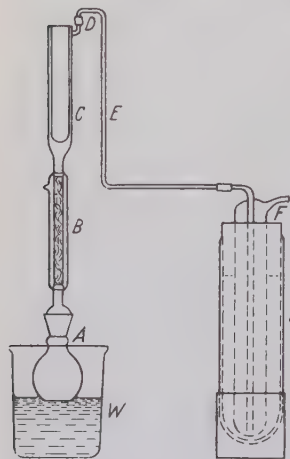


Abb. 1. Apparat zur Trennung des Butadiens von seinem Dimeren.

sichergestellt. Das Wasserbad *W* ist ein 1 l-Becherglas. Die Säulenfüllung wird oben und unten durch Chromelquirl festgehalten, der obere ist durch in die Glaswand eingeschmolzene Kreuzriegel, der untere durch eine enge Chromeldrahtspirale befestigt. Die Spirale wird durch ihr ringförmiges Erweiterungsstück an der Wandung des Schliffverbindungsstückes fixiert. Sie gewährleistet konstanten Druck gegen die Säulenfüllung. In den Destillationskolben gibt man 10 ml Chloroform. Man kühlt ihn sowie den Meßzylinder und die Butadienprobe auf etwa -20°C ab. Von der Probe nimmt man $50 \pm 0,25$ ml. Der 600 ml-Becher wird mit kaltem Wasser halb gefüllt. Man senkt den Kolben in das Wasserbad und kondensiert alle Dämpfe, bis die Säule völlig durchfeuchtet ist. Dann destilliert man das Butadien durch Temperatursteigerung des Bades, die man durch Einleiten von Dampf bewirkt. Die Destillation wird durch Trockeneiszugabe so reguliert, daß eine minimale Dauer erzielt wird. Die Trockeneiskühlung stoppt man, wenn die Badtemperatur den Siedepunkt des Chloroforms erreicht. Die Destillation setzt man fort, bis 5 ml Chloroform im Kolben zurückgeblieben sind. Das warme Wasser des Bades ersetzt man durch kaltes und füllt durch die Dampfaustrittsstelle der Säule 10 ml Eisessig in den Kolben ein. Sodann überträgt man seinen Inhalt in einen 500 ml-Jodzählkolben und spült mit 2 mal je 20 ml Eisessig nach. Aus einer Bürette fügt man 0,5 n Kaliumbromidbromat-Lösung (2–3 Tropfen/sec) zu, bis die Flüssigkeit deutlich gelb von überschüssigem Brom gefärbt ist, setzt noch 2 ml davon zu und schüttelt den Kolben einige Minuten. Verschwindet hierbei die Gelbfärbung, so muß noch Bromidbromat-Lösung zugegeben werden. Bei dunkler Eigenfärbung und einem wahrscheinlichen Dimer-Gehalt von 0,1% oder weniger braucht man 4,0 ml 0,5 n Bromidbromat-Lösung, bei 0,1–0,2% 6 ml und bei 0,2–0,4% 11 ml. Nun läßt man vom Kolbenrand her 15 ml einer 15%igen KJ-Lösung zufließen und schüttelt 1 min. Den Inhalt verdünnt man mit 100 ml Wasser und titriert das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke). Man soll nicht mehr als 12 ml Bromidbromat-Lösung mit 50 ml Eisessig verwenden. Liegen größere Mengen des Dimeren vor, so verdünnt man den Chloroformrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff auf ein bestimmtes Volumen und verwendet einen aliquoten Teil zur Bromierung.

Die Destillation setzt man fort, bis 5 ml Chloroform im Kolben zurückgeblieben sind. Das warme Wasser des Bades ersetzt man durch kaltes und füllt durch die Dampfaustrittsstelle der Säule 10 ml Eisessig in den Kolben ein. Sodann überträgt man seinen Inhalt in einen 500 ml-Jodzählkolben und spült mit 2 mal je 20 ml Eisessig nach. Aus einer Bürette fügt man 0,5 n Kaliumbromidbromat-Lösung (2–3 Tropfen/sec) zu, bis die Flüssigkeit deutlich gelb von überschüssigem Brom gefärbt ist, setzt noch 2 ml davon zu und schüttelt den Kolben einige Minuten. Verschwindet hierbei die Gelbfärbung, so muß noch Bromidbromat-Lösung zugegeben werden. Bei dunkler Eigenfärbung und einem wahrscheinlichen Dimer-Gehalt von 0,1% oder weniger braucht man 4,0 ml 0,5 n Bromidbromat-Lösung, bei 0,1–0,2% 6 ml und bei 0,2–0,4% 11 ml. Nun läßt man vom Kolbenrand her 15 ml einer 15%igen KJ-Lösung zufließen und schüttelt 1 min. Den Inhalt verdünnt man mit 100 ml Wasser und titriert das freigesetzte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke). Man soll nicht mehr als 12 ml Bromidbromat-Lösung mit 50 ml Eisessig verwenden. Liegen größere Mengen des Dimeren vor, so verdünnt man den Chloroformrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff auf ein bestimmtes Volumen und verwendet einen aliquoten Teil zur Bromierung.

¹ Analytic. Chemistry **21**, 1046 (1949).

Bedeutet S das Volumen an zugesetzter Bromidbromat-Lösung, N ihre Normalität, s das Thiosulfat-Volumen und W die Einwaage der Butadienprobe, so errechnet sich der Dimeren-Prozentgehalt nach der Formel:

$$\% \text{ Dimer} = \frac{[(S \cdot N) - (s \cdot n)] \times 2,79}{W}$$

Im Faktor 2,79 ist die experimentelle Bromzahl des Dimeren mit 286 enthalten. Befindet sich neben 4-Vinyl-1-cyclohexen noch Styrol im Chloroformrückstand, so ist dieses nach einer der bekannten optischen Methoden zu bestimmen. Man kann aber auch für das vorhandene Styrol eine Korrektur anbringen.

H. FREYTAG.

Eine Mikroapparatur zur quantitativen Hydrierung von ungesättigten Bindungen wird von C. L. OGG und F. J. COOPER¹ beschrieben. Das Hydrierungs-Verfahren besitzt gegenüber der Chlorierung verschiedene Vorzüge. Der Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. Um den Wasserstoff von beigemengtem Sauerstoff zu reinigen, leitet man ihn über die im Quarzrohr B befindlichen Platinkontaktsterne C , die im elektrischen Ofen A auf 750° erhitzt werden. Die Adsorption des aus Sauerstoff gebildeten Wassers erfolgt durch Blaugel in der Röhre D . Im Gefäß E wird der Gasstrom mit dem später im Reaktionsgefäß K verwendeten Lösungsmittel gesättigt und in Gefäß F mit Glaswolle von mitgerissenen Flüssigkeitstropfen befreit. Über die Hähne I und 2 sind die mit Quecksilber aus dem Niveaugefäß I gefüllte Gasbürette G und das Manometer H angeschlossen, die dicht nebeneinander eine gleichlautende Einteilung in $0,02$ ml von $0-7$ ml tragen. Bei Hahn 2 ist das Reaktionsgefäß K über Kugelgelenk J , Einfüllansatz bei Hahn 3 und die mit Federspiralen festgehaltene Schliffverbindung L angeschlossen. Der seitliche Ansatz M des Reaktionsgefäßes ist mit einem Stöpsel verschlossen, an dessen innerem Ende eine Querrille angebracht ist, woran mit Ni-Cr-Drähtchen der Probebecher N aufgehängt ist, der durch Drehen des Stöpsels fallengelassen werden kann. N besteht aus einem auf 8 mm Länge und 6 mm Weite ausgebohrten Aluminiumstäbchen. Als Rührer O dient ein 15 mm langes und 3 mm weites Glasröhrchen, in das feine Eisenfeilspäne eingeschmolzen sind. Das Röhrchen wird von dem darunter befindlichen magnetischen Rührwerk bewegt. Zwischen Bürette und Reaktionsgefäß hängt ein auf $0,1^\circ$ genaues Thermometer.

Als Katalysator dient Palladiumchlorid, von dem 1 g in 25 ml Wasser gelöst und mit der Aufschlammung von 6 g Aktivkohle in 50 ml Wasser versetzt wird. Man belädt in einem Druckgefäß $\frac{1}{2}$ Std mit Wasserstoff bei einem Druck von $2,46 \text{ kg/cm}^2$, filtriert, wäscht chlorfrei, trocknet $18-20$ Std bei Raumtemperatur und bewahrt über P_2O_5 auf. Entzündliche Lösungsmittel sind zu vermeiden.

Arbeitsweise. Zuerst durchspült man die Leitung $A-F$ bei ins Freie offenstehendem Hahn I mit Wasserstoff mit $25-35$ ml/min Geschwindigkeit und

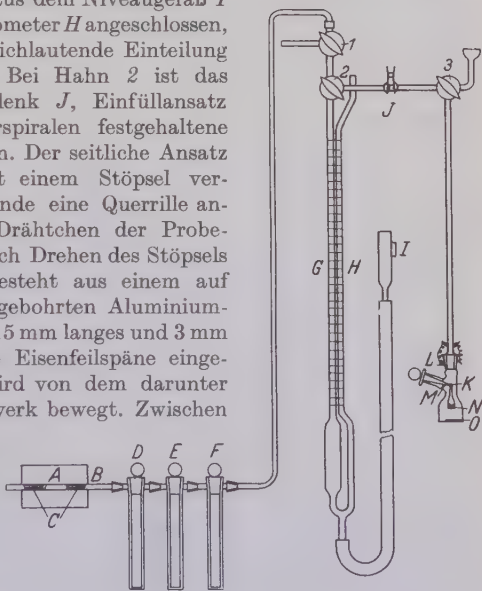


Abb. 1. Apparatur zur Hydrierung.

¹ Analytic. Chemistry **21**, 1400 (1949).

0,07 kg/cm² Überdruck und bringt den Ofen auf 750°. In das Reaktionsgefäß gibt man 4 ml reine Essigsäure, 20 mg Katalysator und das Rührstäbchen. Dann führt man den Becher *N* mit der 3—5 mg Wasserstoff äquivalenten Einwaage, am Stöpsel *M* hängend, mit Pinzette ein, füllt auch diesen Teil des Systems mit Wasserstoff bei gelockertem Stöpsel *M* und drückt nach 15 min den Stöpsel wieder fest. In die mit Quecksilber gefüllte Bürette läßt man nunmehr aus Leitung *A—F* unter Absenken des Quecksilbers Wasserstoff einströmen, stellt Hahn 2 auf Verbindung mit dem Reaktionsgefäß um, wobei ein geringer Überdruck durch kurzes Öffnen von Hahn 3 und Heben des mit Schraubtrieb zu verstellendem Niveaugefäßes *I* beseitigt wird. Bei eingeschaltetem Rührer wartet man $\frac{1}{4}$ Std lang den Ausgleich von Volumen, Druck und Temperatur ab. Erst dann läßt man den Becher mit der Einwaage in das Reaktionsgemisch gleiten, rührt kräftig etwa 30 min lang während der Wasserstoffaufnahme und nach dieser noch weitere 15 min zum Gasausgleich. Die Quecksilberhöhen in Bürette und Manometer dürfen sich nicht um mehr als 1 cm unterscheiden. Aus dem Einwaagegewicht $\times 22400$, geteilt durch die Differenz der korrigierten Volumina vor und nach der Reaktion, ergibt sich die Wasserstoffzahl, d. h. das Gewicht der Einwaage, die mit 1 Mol Wasserstoff reagiert.

H. ZELLNER.

Die Bestimmung organischer Hydrazine führen S. SIGGIA und L. J. LOHR¹ durch Oxydation mittels Kupfersulfat und Messung des freigewordenen Stickstoffs aus. Der Stickstoff wird quantitativ in Freiheit gesetzt. Das Verfahren ist für Hydrazine vom Typus $R \cdot NH \cdot NH_2$ spezifisch.

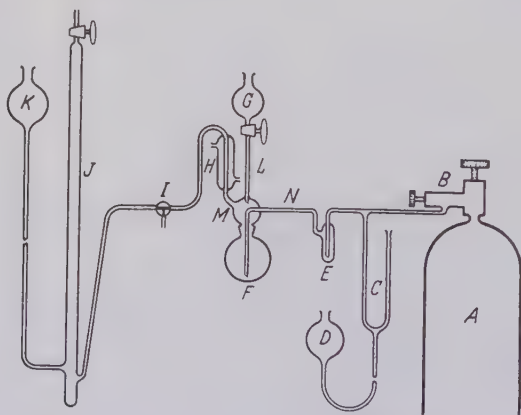


Abb. 1. Apparat zur Hydrazinbestimmung.

Die benötigte Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus dem Reaktionskolben (100 ml) *F*, einem LUNGE-Nitrometer *J*, das 50%ige Kalilauge enthält, und aus einer Kohlendioxyd-Bombe *A*, mit deren Hilfe die Luft aus der Apparatur verdrängt wird. Die Reagenzien werden aus dem Scheidetrichter *G* durch *L* (3—4 mm innere Weite) in *F* eingefüllt. Ein Rückflußkühler *H* (12 mm Durchmesser) ist an *M* befestigt. Die CO₂-Geschwindigkeit wird durch das Nadelventil *B* eingestellt mit Hilfe des Blasenjäblers *E*, der als inerte Flüssigkeit Butylphthalat enthält. Zur Betätigung des Geräts sind noch der Dreiwegehahn *I* und die Niveaugefäße *D* und *K* vorhanden.

¹ Analytic. Chemistry 21, 1202 (1949).

Man wägt soviel Probe ein, daß etwa 15—20 ml Stickstoff entwickelt werden. Dann wird die Luft aus der Apparatur bei ins Freie geöffnetem Hahn *I* verdrängt. Man stellt nun die CO_2 -Geschwindigkeit auf 1—2 Blasen/sec ein und verbindet durch Hahn *I* mit dem Nitrometer, in welchem nur mehr Mikrobläschen auftreten dürfen. Nach Einstellung des Niveaugefäßes *K* läßt man 50 ml gesättigter wäßriger Kupfersulfat-Lösung, 15 ml 95%iger Schwefelsäure und 10 ml Wasser in den Kolben *F* und erhitzt, bis die Reaktion beendet ist und wieder Mikrobläschen erhalten werden. Die CO_2 -Geschwindigkeit wird erhöht und das Stickstoff-Volumen gemessen. Mit den gleichen Reagenzien führt man einen Leerversuch durch, der gewöhnlich 0,6 ml Volumen gibt, die vom Stickstoffvolumen abzuziehen sind. Die neue Methode liefert Werte, die mit den nach dem alten DUMAS-Verfahren gewonnenen Zahlen gut übereinstimmen.

H. FREYTAG.

Über die Bestimmung stickstoffhaltiger Gruppen in organischen Verbindungen vermittelt WALTER W. BECKER¹ an Hand zahlreicher Literaturangaben eine kritische Übersicht. Er bespricht unter kurzer Darlegung der einzelnen Verfahren die Ermittlung des Stickstoffs der Gruppen



sowie von Säureamiden und Nitrilen.

H. FREYTAG.

Äthylen- und Propylenchlorhydrin lassen sich in derselben Probe nach dem Verfahren von W. A. CANNON² mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 2\%$ bestimmen. Dabei werden die Chlorhydrine gemeinsam hydrolysiert, die entstandenen Glykole mit Überjodsäure zu Form- bzw. Acetaldehyd oxydiert und diese nach Destillation mit Lithiumbase als Trägerelektrolyt polarographisch bestimmt. Um Polymerisation der Aldehyde hintanzuhalten, wird die LiOH-Lösung der Probe erst unmittelbar vor der polarographischen Messung zugefügt. Flüchtige Begleitstoffe, die im gleichen Potentialbereich liegen, dürfen nicht vorhanden sein. Salzsäure bis zu molarer Konzentration, mäßige Mengen von Dichlorisopropyläther, Dichloräthyläther, Propyldichlorid und Äthylendichlorid stören nicht.

Die Lösung von etwa 0,25 g Chlorhydrinmischung in Wasser oder in einem wasserlöslichen Lösungsmittel wird mit 2 g Natriumbicarbonat versetzt, mit Wasser auf 150 ml verdünnt und in eine 350 ml fassende Druckflasche (Magnesiacytratflasche) eingeschmolzen. Die Flasche wird 2 Std lang unter Beachtung der Explosionsgefahr bis zum Hals in siedendem Wasser gehalten. Nach langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur wird ihr Inhalt in einen 250 ml-Meßkolben übertragen und tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, bis CO_2 unter Schütteln ausgetrieben und pH 5—7 erreicht ist. Man füllt zur Marke auf, pipettiert 50 ml in einen 100 ml-KJELDAHL-Kolben ab, fügt einige Glasperlen, 10 ml Wasser und 3,5—4,0 ml 0,5 n Überjodsäure hinzu und destilliert mit der Geschwindigkeit von 3—5 ml/min in die eisgekühlte Vorlage ab, die 75 ml Wasser enthält; das eintauchende Kühlerende wird erst kurz vor Schluß der Destillation, bei der etwa 5 ml im Kolben zurückbleiben, aus der Flüssigkeit genommen und abgespült. Das Destillat wird in einen 250 ml-Meßkolben übertragen und unmittelbar vor der polarographischen Bestimmung mit 25 ml Lithiumlösung (Lösung, die 1 n in bezug auf LiOH und 0,1 n in bezug auf LiCl ist) versetzt. Man verdünnt zur Marke, füllt eine polarographische Zelle, bringt im Wasserbad auf 25° C und nimmt 10 min nach Zugeben des Trägerelektrolyten die den angelegten Spannungen von —1,40, —1,61 und —1,89 V (bei tropfender Quecksilberelektrode gegen Quecksilber) entsprechenden Stromaufzeichnungen auf. Die von Formaldehyd erzeugte Wellenhöhe ist die Differenz der Stromablesung zwischen der 1. und 2. angelegten Spannung, für

¹ Analytic. Chemistry **22**, 185 (1950).² Analytic. Chemistry **22**, 928 (1950).

Acetaldehyd gilt die entsprechende Differenz zwischen der 2. und 3. Spannung. Man vergleicht mit einer bekannten Chlorhydrinmischung möglichst ähnlicher Zusammensetzung. Die Berechnung erfolgt nach den Formeln:

$$W_p = \frac{H_a \cdot W_p'}{H_a'} \text{ und } W_e = \frac{H_f (W_e' + 0,4259 W_p')}{H_f'} - 0,4259 W_p$$

worin W_p bzw. $W_p' = mg$ Propylenchlorhydrin Muster bzw. Vergleich,

W_e „ $W_e' = mg$ Äthylchlorhydrin „ „ „

H_a „ $H_a' =$ Wellenhöhe Acetaldehyd „ „ „

H_f „ $H_f' =$ „ Formaldehyd „ „ „

bedeutet.

H. ZELLNER,

Für die Bestimmung geringer Konzentrationen von Vinylacetat sind nach S. S. GURVIC und P. A. MEL'NIKOVA¹ auch die technischen Analysenmethoden, die auf der Verseifung oder Bromierung von Vinylacetat beruhen, anwendbar. Daneben wird eine colorimetrische Methode vorgeschlagen, beruhend auf der Farbreaktion von Acetaldehyd mit fuchsinschwefeliger Säure. Acetaldehyd wird durch tautomere Umwandlung aus Vinylalkohol gebildet. — *Verseifung von Vinylacetat.* Man versetzt in einem 75 ml-ERLENMEYER-Kolben 15 ml wäßrige 0,02 oder 0,01 n Lauge mit 1 ml alkoholischer Vinylacetatlösung (3—9 mg Estergehalt), hält das Gemisch 30 min auf 45—50° und titriert darnach den Laugeüberschuß zurück. In alkoholischer Lösung verläuft die Verseifung langsamer. — Zur Bromierung wird eine 0,01 n Bromlösung in 1% iger wäßriger Natriumbromidlösung verwendet. 10 ml Bromlösung und 1 ml wäßrige Vinylacetatlösung werden 5 min geschüttelt, hierauf fügt man 5 ml 5% ige Kaliumjodidlösung zu und titriert nach 5 min mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Essigsäure stört die Bestimmung nicht, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, Vinylacetat und Essigsäure nebeneinander zu bestimmen. — Die zur colorimetrischen Bestimmung verwendete fuchsinschwefelige Säure wird durch Auflösen von 0,2 g Fuchsin in 120 ml heißem Wasser hergestellt. Die Lösung wird warm filtriert und das Filtrat mit 20 ml 10% iger Natriumsulfatlösung und 2 ml Salzsäure (1,19) versetzt. Zur Herstellung von Standardlösungen werden in Reagentgläser wäßrige Vinylacetatlösungen mit einem Estergehalt von 0,02—0,28 mg eingefüllt. Man versetzt jede Probe mit 1 ml 0,02 n Alkalilösung, neutralisiert nach 30 min mit 0,02 n Salzsäure und verdünnt mit Wasser zu 5 ml. Danach werden in jedes Glas 3 Tropfen einer Lösung von fuchsinschwefeliger Säure eingeführt. Die nach 40 min eintretende rotviolette Färbung wird mit der Farbtintensität der zu untersuchenden Probe verglichen.

Die Absorption von Vinylacetat aus der Luft ist in alkoholischer Lösung vollständiger als in Wasser.

A. TROFIMOW.

Zur Bestimmung von Aldehyden in Gegenwart von Ketonen und zur Bestimmung von Säuren, Estern und Alkoholen in Gegenwart von Aldehyden beschreiben J. MITCHELL jr. und D. M. SMITH² eine acidimetrische Methode, die auf der Oxydation mit Silberoxyd nach folgender Gleichung beruht: $RCHO + Ag_2O \longrightarrow RCOOH + 2 Ag$. Die entstandene Säure wird titriert. *Bestimmung von Aldehyden:* Die bis zu 5 Millimole Aldehyd enthaltende Probe wird in einen 250 ml-Meßkolben eingebracht, der 3 g Silberoxyd und genau 50,0 ml destilliertes Wasser enthält. Für mit Wasser unmischbare Proben werden 25,0 ml destilliertes Wasser und 25,0 ml Dioxan verwendet. Der fest verschlossene Meßkolben wird zusammen mit einem anderen, der eine Blindprobe enthält (3 g Ag_2O + 50 ml Lösungsmittel), in ein Wasserbad von 60° C gestellt. Die Mischungen werden alle 5—10 min kräftig geschüttelt. Nach einer Std nimmt man die Kolben heraus, kühlt auf Raumtempe-

¹ Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) 6, 672 (1949).

² Analytic. Chemistry 22, 746 (1950).

ratur, versetzt mit genau 25 ml 0,5 n NaOH-Lösung und ergänzt mit Wasser oder Dioxan, auf 100,0 ml. Man filtriert und titriert 25 ml des klaren Filtrates mit 0,1 n oder 0,2 n Salzsäure zum Phenolphthalein-Endpunkt. Bei Mischung gleicher Volumina Wasser und Dioxan tritt eine Kontraktion von 1% ein. Das für die Titration benutzte Filtratvolumen muß deshalb in bezug auf Dioxan korrigiert werden. Die Differenz im Laugeverbrauch von Probe und Blindwert ist ein Maß für die vorhandene Menge Aldehyd. Die Methode ist im allgemeinen für Aldehyde auf $\pm 0,3\%$ genau. Ketone stören nicht außer Cyclohexanon, das in geringem Maße reagiert. Säuren und Ester stören durch Verbrauch äquivalenter Mengen Alkali bzw. durch Verseifung durch das Ag_2O . *Bestimmung von Säuren in Anwesenheit von Aldehyden.* Man titriert die Probe, die bis zu 20 Millimol Säure enthalten kann, in einem ERLENMEYER-Kolben mit 0,5 n Natriummethylatlösung (27 g Natriumpulver p. a. in 1 l trockenem Methanol gelöst) zum Phenolphthalein-Endpunkt. *Bestimmung von Estern in Gegenwart von Aldehyden.* Man stellt die Menge an aktivem Carbonyl mittels der Hydroxylamin-Pyridinmethode¹ fest. Dann bringt man die berechnete äquivalente Menge 2 n wäßriger Hydroxylaminhydrochloridlösung mittels einer 10 ml-Mikrobürette in einen 250 ml-Meßkolben, fügt Thymolphthalein zu, neutralisiert mit 2 n NaOH-Lösung in 90%igem Methanol bis zur blauen Farbe und titriert dann mit 0,5 n wäßriger Salzsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe zurück. Dann liegt alles Hydroxylamin in freier Form vor. Anschließend wird die zu analysierende Probe zugegeben, die etwa 10 Milliäquivalente Säure und Ester enthalten soll. Man läßt die Mischung 5 min bei Raumtemperatur stehen, fügt 20 ml 2 n NaOH-Lösung zu, erhitzt bei aufgesetztem Stopfen 30 min in einem Wasserbad auf 60° C, kühlt und titriert mit 0,5 n Salzsäure. Eine Blindprobe wird mit 20 ml 2 n NaOH-Lösung, aber ohne Hydroxylamin bei jeder Versuchsreihe mit behandelt. *Zur Bestimmung von Alkohol in Gegenwart von Aldehyd* wird die Probe, die bis zu 10 Milliaequivalente Aldehyd, aber nicht mehr als 20 Milliaequivalente C_1 — C_4 Alkohol enthalten darf, in einen Destillierkolben eingewogen, der einen etwa 100%igen Überschuß an Silberoxyd enthält (4,6 g Ag_2O für 10 Millimole Aldehyd). Man fügt 50 ml Wasser zu und erhitzt das Ganze 30 min auf 60° C. Dann wird der Kolben mit einem kleinen Destillierapparat verbunden. Wenn Methyl- oder Äthylalkohol vorliegt, fügt man 50 ml Benzol zu und destilliert die Mischung sorgfältig, bis 5—10 ml Benzol-Wasser-Gemisch übergehen. Das Destillat wird mit gereinigtem Dioxan auf genau 50 ml verdünnt. Von dieser Mischung werden aliquote Teile zur Hydroxylbestimmung verwendet. Wenn Propanol oder Butanol vorliegt, wird die mit Silberoxyd behandelte wäßrige Probe direkt destilliert, bis etwa 25 ml Destillat übergegangen sind. Dann werden 25 ml Benzol und genügend wasserfreies Natriumcarbonat zugefügt, um die Wasserschicht zu sättigen. Die Benzolschicht, die allen Alkohol enthält, wird abgetrennt und weiter verwendet. Alkohole, die 5 und mehr C-Atome enthalten, sind in Wasser wenig löslich und werden am besten aus einer mit Bisulfit behandelten wäßrigen Lösung mit Benzol extrahiert. Die Probe wird mit einer Menge 10%iger Natrium-Bisulfitlösung kräftig geschüttelt, die genügt, um den Aldehyd zu binden. Dann wird die Mischung mit Portionen von 25 ml Benzol extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und abgemessene Anteile zur Alkoholbestimmung verwendet. Die geschilderten Methoden sind hinreichend genau. K. H. LICHTENBERGER.

Die Bestimmung von Carbonylverbindungen in Gegenwart von organischen Säuren war Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von D. M. SMITH und J. MITCHELL jr.². Es wurde eine Modifikation des bekannten Oximierungsver-

¹ W. M. D. BRYANT und D. M. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 57 (1935).

² Analytic. Chemistry **22**, 750 (1950).

fahrens¹ ausgearbeitet, indem der p_H -Wert des Reagenses soweit reduziert wurde, daß die Carbonsäuren kaum stören, d. h. nur 0,05 ml 0,5 n NaOH-Lösung je Gramm verbraucht werden. Die meisten Aldehyde sowie Methyl- und Äthylketone reagieren bei Raumtemperatur quantitativ. Die Ketoxime sind genügend basisch bei p_H 2,5 — dem Wert, auf den die Lösung gebracht wird — um eine geringe Korrektur zu verlangen. Man kann auch die Methode zur Bestimmung gewisser Acetale und Ketale benutzen.

Ausführung: 35 g Hydroxylaminhydrochloridlösung löst man in 160 ml destilliertem Wasser und füllt mit 95%igem Äthanol auf 1 l auf. Man fügt 6 ml einer 0,1%igen Thymolblaulösung in trockenem Methanol und soviel 0,5 n Salzsäure, daß ein p_H -Wert von $2,50 \pm 0,01$ erreicht wird, zu. Die Kontrolle der Einstellung erfolgt mit der Glaselektrode. Das Reagens ist unbeschränkt haltbar. Die Indikatorlösung wird hergestellt durch Verreiben von 1 g Farbstoff mit 4 ml 0,5 n N-methylatlösung in Methanol, worauf mit Methanol auf 1 l aufgefüllt wird. Für die 0,5 n NaOH-Lösung wird 90%iges Methanol verwendet (10% Wasser), die Einstellung erfolgt mit Benzoesäure oder 0,5 n Salzsäure.

1. *Bestimmung freier CO-Gruppen:* In einen 350 ml-Kolben pipettiert man 100 ± 1 ml Hydroxylamin-Reagens und fügt eine Probe, entsprechend etwa 25 Milliäquivalenten Aldehyd plus Keton zu. Nach 15 min (bei Raumtemperatur) wird die Lösung mit 0,5 n NaOH-Lösung in 90%igem Methanol, bei einem Gesamtvolumen von 150 ± 5 ml (90%iges Methanol als Verdünnungsmittel) solange titriert, bis die Färbung der einer Mischung von 100 ml Reagens und 50 ml des 90%igen Methanol entspricht (Blindprobe).

Bei der potentiometrischen Titration wird genau so verfahren. Das Gesamtvolumen beträgt auch 150 ml. Man titriert mit einer Glas-/Kalomelelektrode tropfenweise, bis der p_H -Wert mit dem der Blindprobe übereinstimmt (p_H 2,65). Zur Halbmikrobestimmung verwendet man 1 Milliäquivalent für CO-Gruppen und 20 ml Hydroxylaminreagens. Die Titration erfolgt mit 0,1 n methanolischer NaOH-Lösung. Die zum Farbvergleich dienende Blindlösung hat ein Gesamtvolumen von 35 ml.

2. *Bestimmung von Carbonylverbindungen in Gegenwart freier Säuren oder Basen:* Die visuelle Titration führt man gegen ein Blindreagens durch. Dieses stellt man her durch Zufügen von 5,5 ml 0,1%iger Thymolblaulösung zu 840 ml 95%igem Äthanol und Verdünnung auf 1 l mit Wasser. Dann setzt man Salzsäure zu, bis die Farbe von 100 ml nach Verdünnung auf 150 ml 100 ml Hydroxylaminreagens von p_H 2,5 nach ebensolcher Verdünnung auf 150 ml entspricht. Zu 100 ml Blindreagens wägt man die Probe ein und titriert mit 0,5 n methanolischer NaOH-Lösung wie beschrieben. Der Titer wird korrigiert durch Abzug vom Gesamtkaliverbrauch.

3. *Bestimmung von Acetalen:* Die über 10 Milliäquivalente Acetal enthaltende Probe wird in 100 ml Hydroxylamin-Reagens eingewogen, der Kolben verschlossen und mit entsprechender Blindprobe im Dampfbad 2 Std auf 98—100° C erhitzt. Es ist ein besonders sicherer Verschluß für den hitzebeständigen druckfesten Kolben zu wählen. Dann wird abgekühlt und mit 0,5 n NaOH-Lösung wie unter 1. titriert. Der Indikator ist nicht wärmeempfindlich.

Störende Substanzen: Höhere Ketone reagieren unvollständig. Die meisten Kohlenwasserstoffe, ferner Alkohole, Äther und Ester stören im allgemeinen nicht. Cyclohexenyl-cyclohexyläther wird wenig bei Raumtemperatur, quantitativ aber binnen 30 min bei 60° C hydrolysiert. Wasser in großen Mengen verändert die Umweltbedingungen. Anhydride sowie Peroxyde scheinen zu stören. H. FREYTAG.

¹ BROCHET, A., u. R. CAMBIER: Compt. rend. **120**, 449 (1895); vgl. diese Z. **34**, 623 (1895).

Die Bestimmung der flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe in dem mit gewissen Insektiziden behandelten Getreide nach J. DESHUSSES und P. DESBAUMES¹ geht zurück auf das Verfahren von KOHN-ABREST², bei dem nach Zersetzung des halogenierten Kohlenwasserstoffes bei etwa 1000° die gebildete Halogenwasserstoffsäure bestimmt wird.

Die Einzelheiten der für die Bestimmung verwendeten Apparatur sind aus der Abb. 1 ersichtlich. Die Luft zum Durchleiten wird nicht aus dem Laboratorium, sondern aus dem Freien entnommen, ihre Menge wird mit Hilfe eines Strömungsmessers *A* bestimmt. Nach Passieren einer mit saurer Silbernitrat-Lösung gefüllten Waschflasche *B* tritt die Luft in den Kolben *F* von 1 l Inhalt ein, der eine wäßrige Aufschlemmung des zu untersuchenden Getreides enthält. Ein in dem Dampftopf *O*

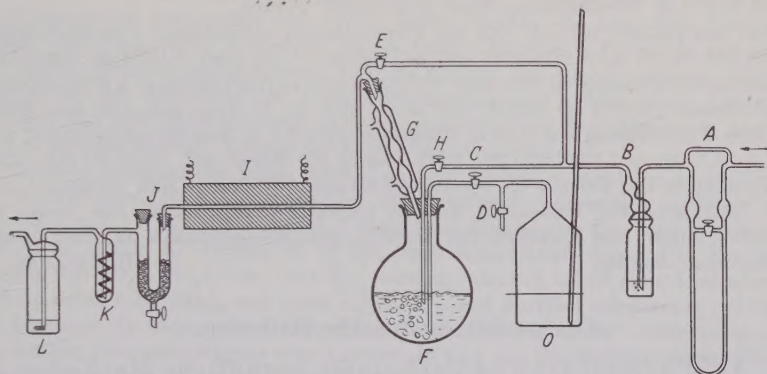


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe.

entwickelter Dampfstrom treibt die flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe mit über, die Hauptmenge des Wasserdampfes wird in dem kleinen Kugelhühler *G* von 20 cm Länge zurückgehalten. Die mit den flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen beladene Luft gelangt nun in das Quarzrohr *J* von 5 mm lichter Weite und 24 mm Länge, das in einem elektrischen Ofen auf ungefähr 900° erhitzt wird. Anschließend wird der Luftstrom durch ein Absorptionsgefäß *J* geführt, das mit Glasperlen und 5 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung gefüllt ist, die Natriumarsenit enthält. Das Gefäß *K* enthält die gleiche Lösung und dient ebenfalls dem Zwecke, die gebildete Säure abzufangen. Ein drittes Gefäß mit einer Glasfritte, 10 ml 0,03 n Ag NO_3 -Lösung und 5 ml konzentrierter Salpetersäure hat die Aufgabe, die Vollständigkeit der Absorption in den beiden ersten Gefäßen zu kontrollieren.

Man gibt in den Kolben *F* 50 oder 100 g Korn oder 50 g Mehl und fügt 100 ml destilliertes Wasser und ein Mittel gegen Schäumen hinzu. Aus dem Dampftopf läßt man den Dampf zunächst durch *D* entweichen. Der Luftstrom wird auf eine Geschwindigkeit von 10 l pro Std eingestellt. Dann wird *D* geschlossen und *C* geöffnet. Der Hahn *E* bleibt geschlossen. Nach einer Stunde wird *H* geschlossen und *E* geöffnet, worauf man die Luft noch $\frac{1}{4}$ Std durch das Rohr streichen läßt. Anschließend wird der Inhalt des ersten Absorptionsgefäßes in ein Zentrifugenglas von 100 ml Inhalt übergeführt. Nach Ansäuern mit Salpetersäure fügt man 10 ml 0,03 n Silbernitratlösung hinzu und zentrifugiert. Der Niederschlag wird in einem Filtertiegel gesammelt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird in Gegenwart

¹ Mitt. Lebensmittelunters. 41, 39 (1950).

² Ann. Fals. 28, 457 (1935).

von Eisenammoniumalaun mit Ammoniumrhodanid-Lösung titriert. Die bei der gravimetrischen Bestimmung erhaltenen Werte sind meist etwas höher als die mit der volumetrischen erhaltenen. Aus der gefundenen Menge an Chlor läßt sich die Menge des verwendeten Halogenkohlenwasserstoffes errechnen. L. ACKER.

Die Bestimmung von 1,10-Phenanthrolin in Form des Eisen(II)-komplexsalzes wurde von I. M. KOLTHOFF, D. L. LEUSSING und T. S. LEE¹ eingehend untersucht. Neben dem roten Ferrotriphenanthrolin können ein gelbgefärbtes Eisen(II)-monophenanthrolin und ein weniger beständiges Diderivat auftreten. Der Einfluß des Monophenanthrolinkomplexes auf die Genauigkeit der Phenanthrolinbestimmung wurde untersucht. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen bestimmte Konzentrationen und eine bestimmte pH-Stufe eingehalten werden.

Man neutralisiert die 0,2—0,3 mg Phenanthrolin enthaltende wäßrige Lösung (5—25 ml) im 50 ml-Meßkolben und setzt genau 1 ml einer 0,0074 m Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu, die zum Schutz gegen Luftoxydation 0,1 g Hydroxylaminhydrochlorid/100 ml enthält und nicht älter als 10 Tage sein soll. Man stellt mit einer Pufferlösung aus 0,05 m Essigsäure und 0,1 m Natriumacetatlösung auf pH 4,5—5,5 ein und füllt mit der Pufferlösung zur Marke auf. Nach 30 min wird die Extinktion bei 500 μ im Spektrophotometer abgelesen. Man vergleicht mit einer Eichkurve aus bekannten Mengen reinen Phenanthrolins, das genau so behandelt wurde; eine Korrektur für Eisen(II)-monophenanthrolin ist unter diesen Bedingungen unnötig. H. ZELLNER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Ein Bestimmungsverfahren von Thioharnstoff, das sich zur Untersuchung von kleinen Mengen in klinischen Seren eignet, geben F. HAUROWITZ und S. G. LISIE² bekannt. Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Thioharnstoff mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung; das aus dem gebildeten Harnstoff mit Urease freigemachte Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und mit Lauge titriert. Sind gleichzeitig mit Thioharnstoff auch Eiweißverbindungen vorhanden, so ist daraus gebildetes Ammoniak vor der Zugabe von Urease zu beseitigen; ebenso ist zusätzlich vorhandener Harnstoff zuvor in einer Blindprobe mit Urease ohne Wasserstoffperoxyd zu bestimmen und später in Abzug zu bringen. Bei Derivaten wie Thiohydantoin, Thiourazil liefert die Methode zu geringe Werte.

10 ml der zu prüfenden Lösung werden im Außenteil eines CONWAY-Apparates³ mit 0,5 ml 8%iger Natronlauge und 0,2 ml 3—6%iger Wasserstoffperoxydlösung vermischt; nach 10 min wird die Peroxydzugabe wiederholt. Wird dabei Ammoniak frei, so setzt man das Gefäß über Nacht in einen Desiccator und absorbiert Ammoniak über Schwefelsäure bei mäßigem Vakuum. Dann neutralisiert man die alkalische Lösung mit n Salzsäure, bis Bromthymolblau nach Grün umschlägt. In den Innenteil des CONWAY-Gefäßes gibt man 2,0 ml 0,005 n Salzsäure, die auf 100 ml 1 ml einer alkoholischen 0,1%igen Mischlösung von Bromkresolgrün-Methylrot (1:2) enthält. In den äußeren Teil gibt man 0,1 ml (nach 5 min notfalls wiederholt) Katalaselösung, die aus einer kleinen Menge Rinderblut durch Zentrifugieren des Oxalatpräparats, 3maliges Waschen der roten Blutkörperchen mit 10 Teilen

¹ J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2173 (1950).

² Analytica Chimica Acta **4**, 43 (1950).

³ E. CONWAY: Biochem. J. **29**, 2755 (1935); vgl. diese Z. **112**, 152 (1930). — K. STEINITZ: J. Lab. a. clin. Med. **25**, 288 (1939).

0,9%iger Natriumchloridlösung und Verdünnen des Hämolsats mit Wasser zum 20—30fachen des benutzten Blutes gewonnen wurde. Der Glasdeckel des CONWAY-Gefäßes wird mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung abgedichtet und nur vorübergehend zum Zusatz von 0,5 ml Ureaselösung zur Seite geschoben und dann wieder geschlossen. Die Ureaselösung bereitet man täglich frisch durch Auflösen von 80 mg trockener Urease in 10 ml 0,04 m Phosphatpufferlösung von pH 7,1. Man mischt die Lösungen in der äußeren Kammer gut, läßt 2 Std stehen und titriert dann die überschüssige Säure in der Innenkammer mit 0,1 n Natronlauge mittels Mikrobürette.

H. ZELLNER.

Eine colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Acetat und Fluoracetat beschrieben J. O. HUTCHENS und BEATRICE M. KASS¹. Die Methode ist eine Weiterentwicklung des Nachweises von Acetat durch Bildung von basischem Lanthanacetat, das bekanntlich Jod unter Blaufärbung adsorbiert². Es wurde gefunden, daß durch Erhitzen des Gemisches kleinere Mengen von Acetat bestimmt werden können. Durch Änderung der Reagenskonzentrationen werden klare Lösungen erhalten und die blaue Färbung kann zur quantitativen Ermittlung der Acetatenge benutzt werden. Ebenso ist Fluoracetat bestimmbar.

Störende anorganische Ionen werden entfernt, indem man 3,0 ml Acetatlösung im Zentrifugierröhrchen nacheinander mit folgenden Reagenzien versetzt: Bei Chloriden mit 1,0 ml 0,03 n AgNO_3 -Lösung, zur Beseitigung des Ag-Überschusses mit 1,0 ml 0,01 n KJ-Lösung (2—3 min nach Koagulation von AgCl). Zur Entfernung von SO_4^{4-} , PO_4^{3-} , Ca^{++} und Mg^{++} versetzt man mit 1,0 ml einer Lösung, enthaltend 0,045 n $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und 0,045 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Der pH-Wert der Lösung soll etwa 9,5 betragen. In dieser alkalischen Lösung fallen Ca^{++} und Mg^{++} vollständig aus. Die Lösung wird zentrifugiert oder filtriert. In eine mit Glasstopfen verschließbare Reagensröhre fügt man 1,0 ml der 80—250 μg (wenn ein photoelektrisches Colorimeter mit 1 cm-Küvette benutzt wird) oder einer 200—1000 μg Essigsäure enthaltenden Lösung (wenn ein biologisches Colorimeter vom DUBOSQ-Typ verwendet wird), 2,0 ml des La-nitrat-Reagens (Gleiche Volumteile 2,5%ige $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und 0,1 n NH_4OH -Lösung vermischt), hierauf 1,0 ml 0,02 n Jodlösung. Die Reagensgläser werden verschlossen und im siedenden Wasserbad 5 min erhitzt. Man kühlt ab und mißt die Blaufärbung. Selbst durch 15 min langes Erhitzen werden keine Fehler verursacht. Jodverluste (Ausbleichung der Blaufärbung) sind nur bei offenen oder schlecht verschlossenen Röhren möglich. Die erzielte Färbung erscheint dem Auge infolge der Gelbfärbung bedingenden Jodüberschusses grün. Die spektrophotometrische Messung der Färbung erfolgte bei der Wellenlänge 625 $\mu\mu$. Von Fluoracetat sind Mengen von 100—400 μg erforderlich. Mittels Eichkurve erhält man Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. Die Bestimmungen wurden in Kulturlösungen von Mikroorganismen durchgeführt. H. FREYTAG.

Die Mikrobestimmung der Citronensäure, die auf der Umsetzung zu Pentabromaceton³ beruht und zu einem empfindlichen colorimetrischen Verfahren von G. W. PUCHER, C. C. SHERMANN und H. B. VICKERY⁴ ausgestaltet wurde, erfuhr zahlreiche Modifikationen, die aber im allgemeinen nicht befriedigten. H. WEILMALHERBE und A. D. BONE⁵ bringen nun insofern eine Verbesserung, als sie das Permanganat durch Vanadinsäure ersetzen. Die so modifizierte Methode hat den

¹ J. of biol. Chem. **177**, 571 (1949).

² D. KRÜGER und E. TSCHIRCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2776 (1929); vgl. diese Z. **83**, 306 (1931).

³ STAHR, L.: Nord. Tidskr. Pharm. **2**, 141 (1895).

⁴ J. of biol. Chem. **113**, 235 (1936); vgl. diese Z. **110**, 314 (1937).

⁵ Biochemic. J. **45**, 377 (1949).

Vorteil größerer Einfachheit und es ist unnötig, die Menge des Oxydationsmittels der Citronensäurekonzentration anzugleichen. Die Methode ist spezifischer als die frühere und der Reaktionsablauf wird von anderen Substanzen weniger gestört.

Ausführung: 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,1–1,0 mg Citronensäure werden im 30 ml-Reagensglas mit 27 n Schwefelsäure gemischt. Man kühlt das Gemisch auf Raumtemperatur ab, versetzt mit 2 ml Bromwasser (gesättigt) und 3 ml Ammoniumvanadatlösung (2%ig) und stellt die verschlossene Röhre nach dem Vermischen für 20 min in ein Wasserbad von 50° C. Langsam zunehmende Trübung zeigt die Bildung von Pentabromaceton an. Hierauf wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Bromüberschuß durch Zufügung von 10–12 Tropfen 5%iger Na-thiosulfatlösung entfernt. Die nun blaue oder blaugrüne Lösung wird mit 6 ml Leichtbenzin (Siedebereich 80–100° C, mit konz. Schwefelsäure mehrmals ausgeschüttelt, dann mit gesättigter KMnO_4 -Lösung in 0,5 n Schwefelsäure und schließlich mit 5%iger FeSO_4 -Lösung in 0,5 n H_2SO_4 , mit Wasser gewaschen, getrocknet und rektifiziert) durch 2–3 min langes Schütteln extrahiert. Die wäßrige Schicht wird entfernt. Nach Zugabe einer Prise Na_2SO_4 wird die Leichtbenzinschicht in ein Reagensglas dekantiert, wobei Wassertropfen sorgfältig zurückgelassen werden. 5 ml des Benzinextraktes bringt man in ein drittes Rohr und schüttelt 1 min mit 10 ml Na_2S -Lösung. Die gefärbte wäßrige Schicht läßt man durch ein trockenes Filter und mißt die Absorption des klaren Filtrats (1-cm-Zelle und ILFORD-Filter Nr. 601) gegen reine Na_2S -Lösung als Leerprobe. Die Eichkurve erhält man wie üblich.

Enthält die Probe nur 0,02–0,20 mg Citronensäure, so benutzt man nur 3 ml Na_2S -Lösung zum Ausschütteln und zentrifugiert leicht 1 min lang. Die Benzinschicht wird nicht entfernt.

Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten: 3 ml Serum oder Plasma werden unter Schütteln zu 25 ml 10%iger Trichloressigsäure gegeben. Einen Teil des Filtrats (20–22 ml) bringt man in einen kleinen Kolben mit 2 Glasperlen und verschließt leicht mit Glaswolle. Man kocht bis auf 2–3 ml ab (Heizplatte) und füllt den Rest in ein Reagensglas unter Nachspülen von Kolben und Glaswolle mit 5 ml Wasser. Daran schließt sich die oben beschriebene Behandlung. Bei Benutzung von Mikroküvetten genügen 0,5 ml Lösung und Ausschüttlung mit 1 ml 2%iger Na_2S -Lösung und etwa 0,5 ml der gefärbten wäßrigen Schicht. Von cerebros spinaler Flüssigkeit wird ein Vol.-Teil mit 0,1 Vol.-Teil 30%iger Trichloressigsäure gemischt und 1–3 ml des Filtrats werden unmittelbar der beschriebenen Behandlung unterworfen. Der Harn wird ebenfalls so enteiweißt, die Trübung durch Filtration, Acetessigsäure durch Kochen mit verdünnter Säure, aromatische Verbindungen (z. B. Salicylat) durch vorangehende Bromierung beseitigt. 1–5 ml Harn verdünnt man zur Bestimmung auf das Fünffache.

Acetessigsäure in Konzentrationen von mehr als 0,01 Millimol/ml liefert eine gelbe Färbung bei der Reaktion. 1 ml einer 0,1 molaren Lösung entspricht 0,225 mg Citronensäure. In Mengen von 0,1 Millimol stören die Bestimmung von 1,0 mg Citronensäure nicht: Glucose, Brenztrauben-, Bernstein-, Fumar-, Malein-, cis- und trans-Aconit-, Glutamin- und β -Oxybuttersäure. In Gegenwart von Oxy Säuren, Fructose, Malon- und α -Ketoglutar Säure ist ein Brom- und Vanadatüberschuß anzuwenden. Übermäßige Bromreduktion ist an der bei 50° C sich entwickelnden Grünfärbung zu erkennen. Man benutzt dann eine gesättigte Bromlösung in 9 n H_2SO_4 , in Mengen von 1–2 ml, bis die orange Färbung bestehen bleibt. Bei Anwesenheit von Fructose, Malon-, Milch-, Äpfel-, α -Oxyglutar-, α -Ketoglutar-, Oxalessig-, iso-Citronen-, Wein-, Tartron- und 2, 3-Dioxybuttersäure ist mehr Bromlösung (1–7 ml) und eine 3%ige Ammoniumvanadatlösung zu verwenden.

H. FREYTAG.